

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

П. Джеффери
П. Киппинг

АНАЛИЗ ГАЗОВ
МЕТОДАМИ
ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

GAS ANALYSIS BY
GAS CHROMATOGRAPHY

SECOND EDITION

by

P. G. Jeffery

Senior Principal Scientific Officer, Warren Spring Laboratory,
Department of Trade and Industry

and

P. J. Kipping

Senior Experimental Officer, Warren Spring Laboratory,
Department of Trade and Industry

PERGAMON PRESS
Oxford · New York · Toronto
Sydney · Braunschweig 1972

П. Джеффри, П. Киппинг

АНАЛИЗ ГАЗОВ
МЕТОДАМИ
ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук С. А. Орловского

Под редакцией
профессора В. Г. Березкина

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1976

Ценное практическое руководство по анализу различных газовых смесей, продолжающее серию, в которую вошли такие работы, как «Введение в газовую хроматографию» Мак-Нейра и Бонелли («Мир», 1970), сб. «Руководство по газовой хроматографии» («Мир», 1969) и др. Книга охватывает широкий круг конкретных аналитических задач — от изотопного анализа газообразного водорода до анализа сложных углеводородных смесей. Достоинство книги в том, что в ней одновременно рассматриваются не только методики анализа, но и методы подготовки пробы, калибровки хроматографа и т. п.

Книга предназначена для широкого круга специалистов — химиков, физиков, биологов, геологов, медиков.

Редакция литературы по химии

Д-20506-088
041(01)-76-88-76

© Перевод на русский язык, «Мир», 1976

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга П. Джеффри и П. Киппинга посвящена практически важной области газовой хроматографии — газохроматографическим методам анализа газов. С необходимостью анализа газов приходится встречаться в самых различных областях науки и техники: биохимии и геологии, в атомной промышленности и в космических исследованиях, в металлургии и при исследовании выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при ряде важных процессов основной химии (например, получение аммиака) и в нефтехимической промышленности (например, при производстве полиэтилена и полипропилена), в процессах разделения постоянных газов, при анализе загрязнений воздушной среды и т. д. Широкое применение газовой хроматографии при анализе газов объясняется универсальностью метода, возможностью быстрого разделения многокомпонентных смесей и его высокой чувствительностью. Интересно отметить, что, несмотря на очень широкую область применения газовой хроматографии для анализа газовых смесей, литература в этой области крайне ограничена. Насколько нам известно, книга П. Джеффри и П. Киппинга является единственной монографией, специально посвященной газохроматографическим методам анализа газов.

Данный перевод выполнен со второго издания книги, опубликованного в серии монографий по аналитической химии в 1972 г. Книга написана как практическое руководство. В первой части рассмотрена газохроматографическая аппаратура и условия проведения хроматографического эксперимента, вторая часть посвящена анализу отдельных групп газов, третья — анализу некоторых практически важных смесей и описанию методов отбора газовых проб для анализа. Описание хроматографиче-

ских методов построено по следующему удобному для экспериментатора плану. Вначале рассмотрены основные работы и особенности анализа данной группы газообразных соединений, а затем приведены примеры практического осуществления анализа. При подготовке русского издания книги нами был составлен дополнительный список советских и зарубежных работ по газовой хроматографии, а также сделаны небольшие примечания, отражающие некоторые практически важные решения, полученные в основном советскими исследователями в последние годы.

Книга привлечет внимание широкого круга читателей, практически использующих газохроматографический метод для анализа газовых смесей. Она несомненно будет полезна как для начинающих применять газохроматографический метод, так и для специалистов, знакомых с газовой хроматографией, но впервые начинающих работать в области газового анализа отдельных групп соединений.

В. БЕРЕЗКИН

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Газовые смеси играют важную роль в промышленности. В огромных количествах их используют в качестве топлив или исходного сырья, и в еще больших количествах они образуются в виде отходов при горении и многих других процессах.

Издавна для анализа светильного, водяного, дымового газов, выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, обжиговых газов и других подобных смесей применяют традиционные химические методы, связанные с именами Бунта, Хемпеля, Орса, Боуна и Виллера, а также Халдейна. Однако, за редким исключением, эти методы не являются специфическими и при все возрастающей сложности промышленных процессов и участвующих в них газов они все менее удовлетворяют запросам практики. В последние годы на смену устаревшим методам пришли быстрые, более специфические, а часто и гораздо более удобные методы, основанные на газовой хроматографии.

Так, при анализе газообразных углеводородов новые методы позволяют в считанные минуты количественно определить все соединения в диапазоне C_1-C_4 и для этого требуется не более 1 мл пробы. Раньше для такого анализа необходимо было тщательное фракционирование пробы, большое количество образца, причем даже одно определение отнимало несколько часов. Более того, точность таких трудоемких разделений была всегда значительно ниже точности, которую дает применение газовой хроматографии.

Высокая скорость газохроматографических разделений, а также легкость регистрации и воспроизводимость сигналов газохроматографического детектора стимулировали применение этого метода для контроля химических

процессов. Не все хроматографические разделения можно автоматизировать, однако уже имеются полностью автоматизированные процессы, наилучшими примерами которых являются процессы с участием газообразных углеводородов, например в промышленном производстве этилена.

Мы признательны руководству «Warren Spring Laboratory» за разрешение использовать опубликованные и неопубликованные работы этой лаборатории, а также различным авторам и издательствам за разрешение воспроизвести их данные; в каждом случае нами сделана соответствующая ссылка в тексте. Нам бы хотелось специально поблагодарить тех, кто прислал свои замечания и предложения о данной книге. Благодарны мы и Жанетт Киппинг, которая выполнила трудоемкую работу по составлению предметного указателя.

Книга предназначена для аналитиков-практиков и является руководством по определению различных компонентов газообразных смесей, причем основное внимание уделено в ней применению газовой хроматографии. Изложение теоретических основ процессов разделения методами газожидкостной или газоадсорбционной хроматографии редко оказывает непосредственную помощь аналитику-практику, и поэтому такое изложение не было включено в книгу. Не рассматривается в ней и другой аспект этой быстро развивающейся области — схемы электронных устройств для ионизационных детекторов. Было время, когда требовалось лишь знакомство с работой мостика Уитстона, чтобы правильно собрать электрическую схему хроматографа. В современный же газовой хроматограф входят усилитель, высоковольтный блок питания, блоки программирования температуры и другие электрические устройства, разобраться в которых лучше всего поручить инженеру — специалисту в электронике или представителям соответствующих фирм.

Однако кажется целесообразным, чтобы исследователь, имеющий дело с газовой хроматографией, знал по крайней мере, как применить тот или иной из имеющихся детекторов, и мог выбрать наилучший из них для данного анализа. Точно так же не обязательно разбираться в тонкостях механизма хроматографического разделения,

но необходимо уметь правильно выбрать подходящую насадку для колонки.

Нам, как и многим другим авторам, было трудно точно определить, что такое «газ», а также решить, в какой точке гомологического ряда соединения уже следует считать летучими жидкостями. В известном смысле этот вопрос имеет лишь академический интерес, поскольку многие летучие жидкости легко можно анализировать и в газообразном состоянии. В данной книге будут рассмотрены те соединения, которые обычно вводят в газовый хроматограф в газообразном состоянии и количества которых в пробах достаточны для их определения.

Такое свободное толкование газообразного состояния дало нам возможность включить в книгу определение водяного пара, который присутствует почти во всех газообразных пробах, а также углеводородов до C_5 , которые встречаются в топливных газовых смесях. При всем этом, конечно, на выбор рассматриваемых соединений, имеющих точки кипения выше комнатной температуры, оказал неизбежное влияние и наш собственный опыт.

Все приводимые значения температуры выражены по шкале Цельсия, для чего был осуществлен соответствующий пересчет данных, взятых из цитируемых оригинальных работ. Концентрации в газовом анализе традиционно выражают в терминах объемов — либо в процентах по объему, либо в миллионных долях. Этой традиции мы и следуем здесь.

В ч. I книги описывается оборудование, применяемое в газовой хроматографии, в ч. II — методы определения отдельных газов, включая при необходимости и подробное описание рабочих условий. Следует иметь в виду, однако, что во многих описанных анализах применяют активированные твердые адсорбенты, а воспроизвести активное состояние таких материалов довольно трудно. В ч. III приведены некоторые примеры анализов конкретных смесей, а также примеры выделения газообразных компонентов из твердых и жидких материалов. Там же приведены указания об отборе проб газообразных смесей.

П. ДЖЕФФЕРИ
П. КИППИНГ

Часть I

ГЛАВА I

Введение

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Хроматография* — это процесс разделения, основанный на различном распределении веществ между подвижной и неподвижной фазами. Мысль о возможности использования газа в качестве подвижной фазы высказали Мартин и Синдж [1] в 1941 г. в период разработки ими метода жидкостной хроматографии. Однако результаты первых успешных экспериментов в области газожидкостной хроматографии, полученные Мартином, на этот раз в соавторстве с Джеймсом [2], были впервые опубликованы лишь в 1952 г. С этого момента область применения газовой хроматографии стала быстро расширяться, новый метод стали применять для проведения разделений, которые до этого считались трудными или даже невозможными, а теперь достигались с простотой и элегантностью. Ни один из других аналитических методов не развивался столь быстро и в столь короткое время не завоевывал всеобщего признания, выразившегося в появлении огромного числа патентов, научных статей, книг, журналов и обзоров. В этот период бурного развития метода были существенно усовершенствованы конструкции систем для отбора проб, повышена эф-

* Впервые хроматографический метод был открыт русским ученым М. С. Цветом (1872—1919) в 1903 г. В настоящее время приоритет М. С. Цвета в открытии хроматографии признан во всем мире (см. «Успехи хроматографии». К 100-летию со дня рождения основателя хроматографии М. С. Цвета, «Наука», М. 1972). Следует отметить, что определение хроматографии только как метода разделения является несколько односторонним, так как особенно в последнее время усилилась роль хроматографии как физико-химического метода, в котором часто используется и хроматографируется только одно соединение. — *Прим. ред.*

фективность газохроматографических колонок и расширился выбор неподвижных фаз. Однако наибольший прогресс был достигнут в конструировании и усовершенствовании новых детекторов с повышенной чувствительностью и специфичностью. Некоторые из них, особенно аргонный ионизационный детектор и пламенно-ионизационный детектор, чрезвычайно чувствительны к летучим органическим соединениям, которые часто анализируют газохроматографическим методом. Такое сочетание высокой чувствительности и легкости разделения полностью революционизировало методы анализа жидких органических материалов. В нефтяной промышленности, например, большинство старых методов уже не применяются.

Появление новых типов газообразных топлив и менее известных газообразных сырьевых материалов в промышленности привело к тому, что многие традиционные методы анализа газов устарели. В то же время скорость, простота и специфичность анализа, обеспечиваемые газовой хроматографией, обусловили растущий интерес специалистов к этому методу. Эта область применения газовой хроматографии, хотя и не столь широко известная, как анализ летучих органических жидкостей, быстро развивается в настоящее время. Новое издание данной книги позволило включить новый материал в большинство глав, обновить библиографию и приводимые в книге примеры анализов по современным работам и новым результатам, а также отредактировать старый текст там, где это было необходимо.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Необходимость в унификации терминов, применяемых в газовой хроматографии, стала очевидной с того момента, как газовая хроматография перестала быть занятием лишь нескольких экспериментаторов-энтузиастов и получила всеобщее признание как еще один мощный аналитический метод.

Систематизацией газохроматографической терминологии занимались несколько организаций: Дискуссионная группа по газовой хроматографии (Gas Chromatography Discussion Group) при Группе исследования углеводоро-

дов (Hydrocarbon Research Group) Института нефти, IV отдел исследований Комитета ASTM.

Уже после того, как было подготовлено к печати первое издание данной книги, Британский институт по стандартам (British Standards Institution) выпустил новое издание «Собрания терминов, имеющих отношение к газовой хроматографии» («Glossary of Terms Relating to Gas Chromatography», BS 3282, 1969), из которого и были взяты приведенные ниже определения*.

Газовая хроматография — хроматографический метод, в котором подвижной фазой является газ.

Газожидкостная хроматография — газохроматографический метод, в котором неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на твердый носитель.

Газоадсорбционная хроматография — газохроматографический метод, в котором неподвижной фазой является твердое тело.

Жидкая фаза — вещество, которое при температуре колонки является практически нелетучей жидкостью и нанесено на твердый носитель.

Активное твердое тело — твердое тело с сорбционными свойствами, которые различны для разных компонентов образца.

Модифицированный сорбент — активное твердое тело, активность которого уменьшена добавлением модифицирующей жидкости.

Неподвижная фаза — жидкая фаза, активное твердое тело или модифицированный сорбент.

Твердый носитель — обычно инертное твердое тело, на которое нанесена неподвижная фаза. В некоторых газожидкостных методах твердым носителем может быть и активное твердое тело. Стенки колонки также играют роль твердого носителя.

Насадка — неподвижная фаза, а также твердый носитель, которым может быть заполнена колонка.

Подвижная фаза — газ, проходящий через хроматографическую колонку.

* В Советском Союзе принят специальный ГОСТ 17567-72. «Хроматография газовая. Термины и определения», которым следует руководствоваться в области хроматографической терминологии. — Прим. ред.

Вспомогательный газ — газ (кроме газа-носителя), который необходим для нормальной работы детектора.

Внутренний стандарт — соединение, известное количество которого добавляют к анализируемой пробе с целью исключения необходимости измерения величины пробы при количественном анализе.

Стандартное соединение (метка) — соединение с известным временем удерживания, добавляемое к пробе для облегчения идентификации компонентов пробы.

Обратная продувка — изменение направления потока в колонке на противоположное после выхода из нее некоторых компонентов с целью удаления из колонки компонентов пробы, имеющих большие времена удерживания.

Устройство для ввода пробы — устройство, которое обеспечивает введение пробы в поток газа-носителя.

Байпасное устройство для ввода пробы — устройство для введения пробы, в котором поток газа-носителя в течение некоторого времени пропускается сквозь камеру с пробой.

Колонка — часть хроматографа, в которой происходит газохроматографическое разделение.

Адсорбционная колонка — колонка, содержащая активное твердое тело.

Распределительная колонка — колонка, содержащая инертный твердый носитель, покрытый слоем жидкой фазы.

Открытая трубчатая колонка — колонка с неподвижной фазой, имеющая незаполненный канал вдоль оси.

Капиллярная колонка — колонка капиллярных размеров, как правило, с внутренним диаметром менее 1 мм.

Детектор — прибор, сигнал которого зависит от состава потока газа, выходящего из колонки.

Дифференциальный детектор — детектор, выходной сигнал которого зависит от мгновенной концентрации вещества в потоке газа-носителя, выходящего из колонки.

Интегральный детектор — детектор, выходной сигнал которого зависит от общего количества компонента, вышедшего из колонки.

Хроматограмма — графическое или иное представление зависимости величины сигнала детектора от времени или объема газа-носителя. (Хроматограммы, представленные не графически, а каким-либо иным способом, лучше называть записями результатов хроматографирования.)

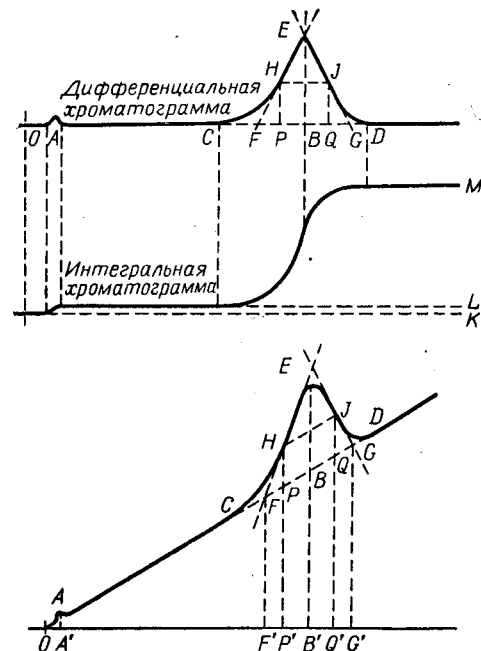


Рис. 1. Хроматографические параметры удерживания.

Нулевая (базисная) линия — часть хроматограммы, полученная при рабочих условиях колонки, когда из колонки не выходит ни одного компонента разделяемой смеси.

Хроматографический пик — часть хроматограммы, соответствующая выходу из колонки компонента пробы (CED, рис. 1).

Основание пика — отрезок, соединяющий крайние точки пика, лежащие на линии, которая являлась бы

частью дифференциальной хроматограммы, полученной в отсутствие в смеси соответствующего данному пику компонента (CD , рис. 1).

Площадь пика — площадь, заключенная между пиком и его основанием ($CHEIDC$, рис. 1).

Высота пика — длина вертикального отрезка между максимумом пика и его основанием (BE , рис. 1).

Ширина пика — длина проекции на горизонтальную ось отрезка основания пика, заключенного между касательными, проведенными в точках перегиба пика (FG , рис. 1).

Ширина пика на половине высоты — длина отрезка (PQ , рис. 1), соединяющего две точки пика, находящиеся на половине высоты пика от его основания.

Скачок — изменение положения нулевой линии интегральной хроматограммы, вызванное выходом из колонки компонента пробы ($L \rightarrow M$, рис. 1).

Высота скачка — разность значений ординат до и после скачка (KL или LM , рис. 1).

Время удерживания (t_R) — интервал времени между моментами ввода пробы и выхода максимума пика данного компонента (OB , рис. 1; во временной шкале).

Удерживаемый объем (V_R) — объем газа-носителя прошедшего сквозь колонку за время между моментами ввода пробы и выхода из колонки данного компонента (OB , рис. 1; в шкале объемов: $V_R = t_R \cdot F_c$, где F_c — скорость потока газа-носителя).

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

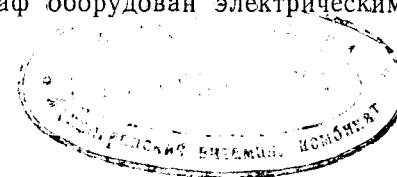
По своей сути хроматография — метод разделения, но ее можно применять также для препаративного выделения компонентов из сложных смесей или для подтверждения факта присутствия тех или иных компонентов в смеси. Легкость разделения этим методом двух родственных соединений стимулировала его применение для очистки органических материалов в препаративных целях, причем многие из применяемых ныне соединений называют «хроматографически чистыми», имея в виду, что

эти соединения дают единственный пик на хроматограмме. Однако наиболее выдающимся является вклад газовой хроматографии в область качественного и особенно количественного анализа.

Исследуемую смесь вводят непосредственно или с использованием байпасной камеры в поток газа-носителя у входа в разделительную колонку. Разделительной средой может быть твердый адсорбент, такой, как древесный уголь, или жидкость, нанесенная на инертное твердое тело, например глицерин на огнеупорном кирпиче. При прохождении смеси через колонку в потоке газа-носителя происходит разделение ее компонентов. Некоторые из компонентов проходят через колонку, не удерживаясь в ней, другие могут быть полностью абсорбированы, в то время как третьи распределяются между разделительной средой и газом-носителем и благодаря этому отделяются от других присутствующих в смеси компонентов по мере прохождения через колонку. Иногда два разных компонента в одинаковой степени удерживаются колонкой и вместе выходят из нее. Процесс хроматографического разделения сложен, и, несмотря на то что в настоящее время теория этого процесса развита хорошо, все или почти все разделения, осуществляемые на практике, были впервые проведены и изучены эмпирически.

Вначале из колонки в потоке газа-носителя выходят все компоненты пробы, которые не удерживаются колонкой, а затем по очереди — компоненты, разделенные в процессе прохождения смеси через колонку. Присутствие компонентов образца в потоке газа-носителя регистрируется детектором, который реагирует на изменения какого-либо из свойств газа-носителя, например его теплопроводности. Как правило, отклик (сигнал) детектора преобразуют в электрические сигналы, поскольку такие сигналы проще регистрировать.

Таким образом, основными элементами для любого хроматографа являются поток газа-носителя, устройство для ввода пробы, хроматографическая колонка и детектор. Кроме этого, для получения воспроизводимых результатов анализа необходим термостат, и, как правило, каждый хроматограф оборудован электрическим самописцем.



Системы ввода пробы

Назначение системы ввода пробы — ввести в поток газа-носителя измеренное количество анализируемого образца, обычно в пределах 0,1—10 мл. Ввод пробы должен быть количественным и воспроизводимым, по возможности меньше искажать поток газа-носителя, а загрязнение пробы должно быть сведено к минимуму.

Одним из необходимых условий наиболее эффективного хроматографического разделения является то, что введенная проба должна занимать возможно меньший объем. Поэтому система ввода пробы должна обеспечивать ввод пробы заданной величины в кратчайшее время. Помимо этого, скорость ввода пробы в поток газа-носителя играет существенную роль при использовании пламенно-ионизационных детекторов, поскольку поток водорода или смеси водорода с азотом, применяемых при этом в качестве газа-носителя, можно прерывать лишь на очень короткое время, иначе погаснет пламя в детекторе. Предотвратить гашение пламени можно применением в качестве газа-носителя азота, а водород подмешивать к потоку азота у выхода из колонки непосредственно перед детектором.

В литературе описаны несколько типов систем ввода пробы; некоторые из них имеют общее применение, в то время как другие применимы лишь в отдельных случаях, например для отбора проб газа из трубопроводов. Все эти системы удобно классифицировать следующим образом:

Системы с непосредственным вводом пробы в поток газа-носителя

Системы с байпасными дозирующими петлями постоянного объема или со шприцами

Автоматические или полуавтоматические системы

Системы смешанного типа

НЕПОСРЕДСТВЕННЫЙ ВВОД ПРОБЫ В ПОТОК ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Это самый простой способ ввода пробы. Пробу при этом отбирают шприцем из сосуда с образцом или из трубопровода, по которому идет поток газа, подлежащего анализу. Затем иглой шприца с пробой протыкают резиновую мембрану и вводят содержимое шприца в поток газа-носителя.

Такой способ ввода пробы применяют лишь в тех случаях, когда достаточны качественные или приближенные результаты анализа. Эксперименты показали, что при давлении газа-носителя значительно выше атмосферного ввод пробы при помощи шприца не может быть ни количественным, ни воспроизводимым*. Поэтому, когда желательно получить сколько-нибудь точные результаты или определить основные компоненты анализируемой смеси, этот метод применять не следует.

ПРИМЕНЕНИЕ БАЙПАСНЫХ ДОЗИРУЮЩИХ ПЕТЕЛЬ

Дозирующее устройство с петлей фиксированного объема

Конструкция такого типичного устройства приведена на рис. 2 [3]. Для работы с этим устройством необходимо определить объем петли, вытеснить из петли весь воздух, пропуская через нее достаточное количество образца, и, наконец, прежде чем вводить пробу в поток газа-носителя, определить давление в петле газообразной пробы. Имея набор сменных петель (U-образных трубок), объем пробы, вводимой при помощи такого устройства, можно менять от менее 0,1 до 10 мл. Сменные петли различных объемов можно изготавливать из стеклянных трубок так, как показано на рис. 3.

Стеклянные и металлические устройства такого типа имеются в продаже. Опыт работы с коммерческими металлическими дозирующими кранами показал, что они часто дают утечку. Однако, несмотря на подобные недо-

* Такая оценка метода является справедливой для абсолютных измерений. Однако точность может быть существенно повышена, если для количественной оценки результатов измерений используют метод внутреннего стандарта или метод нормировки. — *Прим. ред.*

статки, стеклянные и металлические устройства этого типа пользуются популярностью, благодаря тому что они прочны, их легко можно калибровать и они обеспечивают действительно воспроизводимый отбор пробы.

Недостатки этих устройств сводятся к следующему: необходимость калибровки по объему; необходимость тщательного приготовления газовых смесей для калиб-

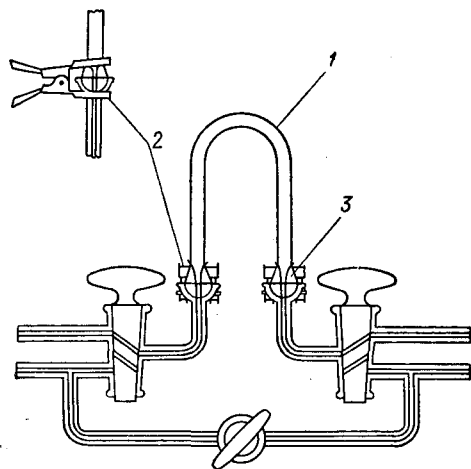


Рис. 2. Дозирующее устройство с петлей фиксированного объема.

1 — U-образная петля (объем петли выбирается в зависимости от требуемой величины пробы); 2 — зажим; 3 — шаровое соединение.

ровки детектора; для продувки петли используется значительно больший объем образца, чем для проведения собственно анализа; для осуществления ввода пробы в хроматограф требуется повернуть по крайней мере три крана. Наиболее широко эти устройства применяют для дозирования образцов из трубопроводов.

Как правило, при работе с таким устройством изменение величины вводимой пробы производят путем смены дозирующей петли (см. рис. 2), но можно изменить величину пробы и не меняя петлю, а повысив давление образца в подводящих трубопроводах. Однако при ис-

пользовании стеклянных кранов, даже усиленных пружинами, допустимое увеличение давления невелико. Для калибровки в дозирующем устройстве (рис. 2) можно использовать сменную петлю, показанную на рис. 4. Такая петля позволяет последовательно вводить в поток газа-носителя небольшие фиксированные порции образ-

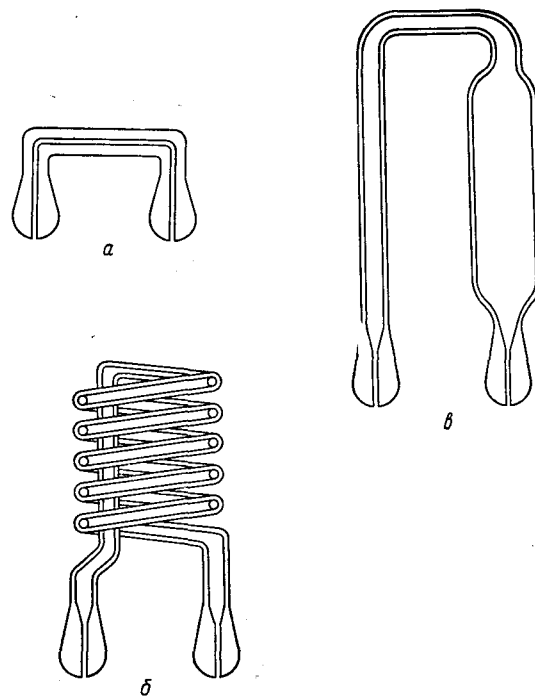


Рис. 3. U-образные дозирующие петли.

ца. Лучше всего применять такие петли для дозирования образцов из трубопроводов, но возможно дозирование с их помощью и образцов, находящихся в емкостях под атмосферным давлением. Для этого петлю вначале откачивают, а затем заполняют образцом. В дальнейшем определяют давление образца в петле, кранами изолируют

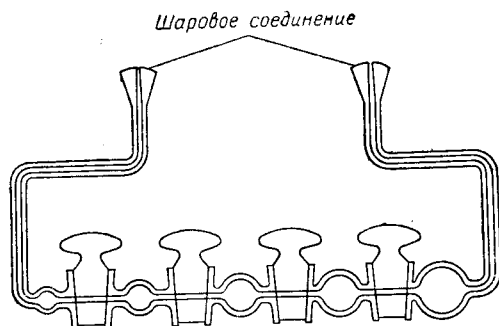


Рис. 4. Калиброванная дозирующая петля. Служит для отбора и введения в колонку любой фиксированной порции объема анализируемого газа.

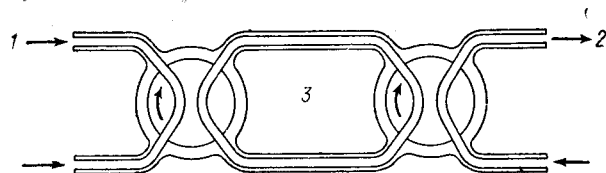


Рис. 5. Четырехходовые краны, применяемые для введения проб.
1 — анализируемый газ; 2 — газ-носитель; 3 — дозирующая петля фиксированного объема.

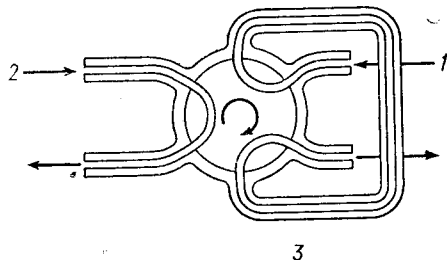


Рис. 6. Шестиходовой кран для введения проб.
1 — анализируемый газ; 2 — газ-носитель; 3 — дозирующая петля.

требуемую порцию и откачивают остальную часть петли.

Такую петлю трудно изготовить, она хрупка, неудобна в обращении и ее трудно укрепить в устройстве. При ее использовании требуется точная калибровка по объему, а для предотвращения утечек в кранах, особенно при работе в вакууме, их нужно тщательно смазывать. Некоторые краны, применяемые в байпасных системах,

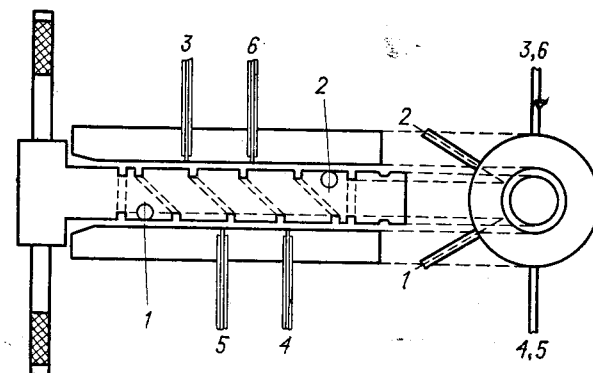


Рис. 7. Многоходовой кран для введения проб [6].
1 — к вакуумному насосу; 2 — к реакционному сосуду; 3, 4 — к сосуду с образцом; 5 — к источнику газа-носителя; 6 — к хроматографической колонке.

приведенных на рис. 2—4, можно заменить четырехходовыми кранами, показанными на рис. 5, или шестиходовыми кранами (обычно называемыми многоходовыми), изображенными на рис. 6. Эти или подобные им краны, но изготовленные из металла, можно применять в большинстве имеющихся в продаже газовых хроматографов. Такие краны трудно изготовить в лаборатории, если в ней нет специальной мастерской. Все они имеют те же недостатки, что и обычные стеклянные краны: при их применении требуется измерение давления и калибровка по объему.

Краны типа «многоходовых» описали Тиммс и сотр. [4], Харалдсон и Торнеман [5], а также Пратт и Парнелл [6]. Кран, описанный в работе [6], показан на рис. 7. Он состоит из цилиндра и сердечника, изготовленных из нержавеющей стали. В сердечнике имеются шесть

канавок, на каждую из которых надето кольцевое уплотнение из силиконовой резины. Четыре из этих канавок прорезаны под углом к оси сердечника — они-то и работают как четыре отдельных запорных крана. От входного отверстия крана к выходному газ проходит по коаксиальному зазору между парой соседних кольцевых уплотнений.

Ввод образца шприцем в дозирующую петлю

Преимущества петли фиксированного объема можно сочетать с простотой ввода пробы при помощи шприца: образец вводят шприцем в байпасную петлю, давление в которой снижено до атмосферного. Действительный объем введенного при этом образца зависит от работы шприца (от того, например, можно ли точно воспроизвести выбранный объем вводимой пробы или был ли доведен поршень шприца до упора) и от остаточного давления газа в петле. Этих неопределенностей можно избежать, если применять точно калиброванные шприцы, такие, как шприц Гамильтона с переходником Ченя или шприц Агла с микрометрическим винтом для передвижения поршня. Распространенным источником ошибок являются утечки, и поэтому время от времени следует проводить испытания на утечки в точном анализе. При

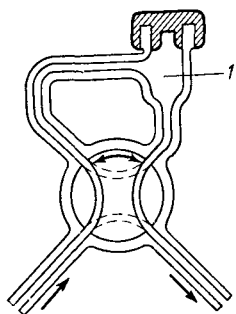


Рис. 8. Кран с байпасной петлей для введения проб шприцем [7].
1 — камера объемом ~3 мл.

пользовании шприцем все операции каждый раз следует проводить в одной и той же последовательности и непосредственно перед вводом пробы снижать давление в петле до атмосферного.

Дозирующий кран, приведенный на рис. 8, был сконструирован для упрощения ввода образца шприцем в дозирующую петлю. Все устройство состоит из четырехходового стеклянного крана с прижимающей пробку пружиной и дозирующей петли, имеющей вид небольшой ка-

меры между двумя входными трубками крана. Эта камера закрыта самоуплотняющимся колпачком, ее емкость — примерно 3 мл. Самоуплотняющийся колпачок имеет гораздо больший срок службы, чем обычная резиновая мембрана. Лишь одного поворота этого крана достаточно, чтобы ввести пробу в газовый хроматограф; кроме того, для этого устройства не требуется калибровки по объему. Для калибровки сигнала детектора в камеру вводят шприцем известные количества стандартных газовых смесей или порции чистых газов. Ошибкой, вызванной тем, что при давлении выше атмосферного в игле шприца остается небольшое количество образца, можно пренебречь, поскольку это количество мало в сравнении с количеством образца, введенного в камеру. Анализ проводят в тех же условиях и используя тот же шприц, что и при калибровке.

При условии, что образец в камеру каждый раз вводят одним и тем же образом, этот способ ввода пробы действительно дает воспроизводимые результаты хроматографического анализа. Серия результатов, приведенная в табл. 1, была получена при последовательном вводе

Таблица 1
ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОТЫ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА АЗОТА

(последовательный ввод порций воздуха объемом 0,5 мл)

Высота хроматографического пика		
мм	мВ	% (по отношению к среднему значению)
194,5	4,168	100,07
194,5	4,168	100,07
194,0	4,157	99,81
194,5	4,168	100,07
194,2	4,161	99,92
194,5	4,168	100,07

Стандартное отклонение 0,21 мм, 0,005 мВ или 0,11%. Полная шкала самонаписца равна 5 мВ.

порций воздуха объемом 0,5 мл шприцем Агла с микрометрическим винтом в колонку длиной ~1 м, заполнен-

ную молекулярным ситом 5А. В качестве параметра сравнения была выбрана высота хроматографического пика азота.

Байпасные устройства для ввода пробы, аналогичные описанным выше, можно изготовить из металла. Трущиеся поверхности этих устройств должны быть тщательно пригнаны и смазаны, например смазкой ПТФЭ (политетрафторэтилен). Опыт показал, что для предотвращения утечек детали этих устройств следует обрабатывать и подгонять с высокой точностью.

От точки отбора до лаборатории газообразные пробы переносят обычно в специальных контейнерах емкостью ~100 мл с двухходовыми кранами на обоих концах (рис. 9) [8]. Порцию газообразной смеси из контейнера можно отбирать через самоуплотняющийся колпачок или повысив давление в контейнере, подняв в нем уровень ртути. Перед выпуском газа из контейнера в камеру 1 из нее через трубку 2 откачивают воздух. Шприц, используемый для отбора проб газа из контейнера, следует по меньшей мере дважды продуть этим газом, с тем чтобы удалить воздух из цилиндра и иглы шприца.

Рис. 9. Устройство для переноса газообразных образцов.

Самоуплотняющимся колпачком можно и непосредственно закрывать сам контейнер с образцом и вводить иглу шприца прямо в контейнер. Подобные контейнеры можно применять и для приготовления стандартных смесей. Для этого контейнер предварительно заполняют основным компонентом смеси, а затем шприцем вводят в него остальные компоненты.

АВТОМАТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ВВОДА ПРОБ

В связи со все расширяющимся применением газовой хроматографии для контроля процессов усилия были направлены на конструирование автоматических дозирующих устройств, а также устройств с дистанционным управлением. Ниже перечислены требования к таким устройствам:

- 1) обеспечение возможно более незначительной утечки газа;
- 2) надежность, т. е. безотказность при продолжительной работе;
- 3) обеспечение быстрого ввода пробы точно заданного объема;
- 4) предотвращение загрязнений образца при десорбции или потерь образца вследствие адсорбции материалом самого устройства.

Лишь немногие из «самодельных» устройств удовлетворяют этим требованиям, особенно требованиям 1 и 2. Аналогичные недостатки присущи и некоторым устройствам, имеющимся в продаже, поэтому ни одно из них нельзя устанавливать в систему без тщательных испытаний.

В большинстве коммерческих устройств предусмотрены как автоматический, так и неавтоматический режим работы; автоматическая система может быть электрической, электромагнитной, электромеханической (т. е. с применением кулачков и шестеренок) или пневматической. Выбор типа системы редко имеет значение; как правило, он определяется наличием того или иного источника энергии. Устройства, описанные в литературе, имеют много общего, и невозможно четко разграничить их типы. Для удобства можно выделить следующие четыре группы таких устройств:

- 1) краны с вращающейся пластиной;
- 2) поршневые краны;
- 3) краны с подвижными пластинами;
- 4) диафрагменные краны.

Краны с вращающейся пластиной

Основным элементом крана этого типа является вращающийся диск, который расположен между двумя ме-

таллическими пластинами. В качестве материала для диска обычно используют какую-либо пластмассу, например ПТФЭ, металл, покрытый пластмассой, а иногда и просто металл [5]. Соединение трубок, подводящих газ-носитель, с хроматографической колонкой осуществляется при этом через отверстия или каналы, имеющиеся в теле диска. При помощи такого крана газ-носитель

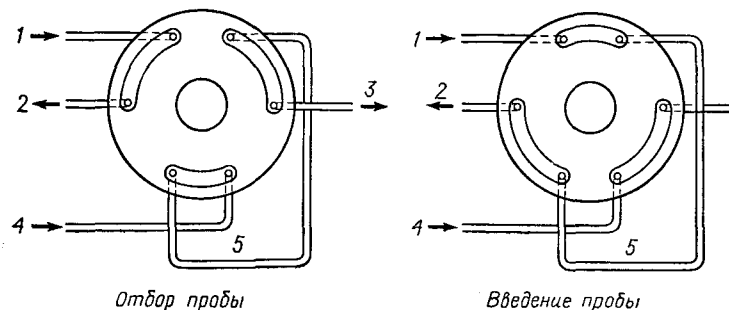


Рис. 10. Устройство для введения проб с поворотным диском.

1 — ввод газа-носителя; 2 — к хроматографической колонке;
3 — вывод анализируемого газа; 4 — ввод анализируемого газа;
5 — дозирующая петля.

можно направлять в колонку либо непосредственно, либо через контейнер с пробой. Этот контейнер может либо находиться в самом диске крана, либо представлять собой внешнюю дозирующую петлю, расположенную вне крана. В последнем случае петля подключается к системе при определенном положении крана (рис. 10).

Неподвижные пластины крана прижаты к диску пружинами, однако, несмотря на это, в таких кранах редко удается избежать утечек газа, так как на трущихся пластмассовых поверхностях часто образуются царапины. По этой причине краны с вращающимся диском не пользуются спросом, хотя при малых давлениях они работают достаточно хорошо.

Поршневые краны

Кран этого типа представляет собой цилиндр с поршнем; входные и выходные отверстия крана расположены вдоль стенки цилиндра. В поршне обычно проделывают

канавки для кольцевых уплотнений. Типичным краном подобной конструкции является кран фирмы «Аерограф», изготовленный из нержавеющей стали и имеющий пять кольцевых уплотнений (рис. 11). Этот кран устанавливается на панели; управлять им можно вручную или при помощи электромагнита. Аналогичные краны производят фирма «Loenco» и другие.

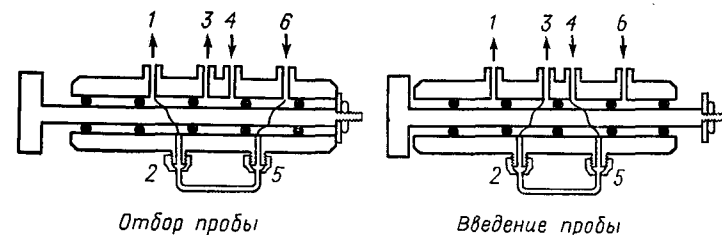


Рис. 11. Поршневое устройство для введения пробы [Varian Aerograph Ltd.].

Поршневые краны, как правило, хорошо работают при низких давлениях, таких, которые необходимы для большинства хроматографических разделений, однако для предотвращения утечек требуется частая замена кольцевых уплотнений.

Краны с подвижными пластинами (часто называемые также «кранами типа сандвич»)

Для обеспечения требуемого скольжения трущихся поверхностей подвижную пластину крана этого типа часто изготавливают из политетрафторэтилена или из металла, покрытого этим материалом, как и в случае крана с вращающимся диском. В простейшем варианте такого крана емкость для отбора пробы вмонтирована внутри подвижной пластины и вместе с ней переносится от потока образца к потоку газа-носителя (рис. 12) [9]. В тех случаях, когда емкость для отбора пробы (дозировочная емкость) помещается вне крана, требуется шестиходовой кран. Такие краны нескольких типов имеются в продаже, причем некоторые из них выполнены в восьмиходовом и

шестнадцатиходовом вариантах, что позволяет применять их и для обратной продувки колонки.

Из всех типов автоматических дозирующих устройств краны с подвижными пластинами применяют, по-видимому, наиболее широко. Объясняется это главным образом их сравнительной дешевизной (но тем не менее они дороги), тем, что они не дают утечки даже при повышен-

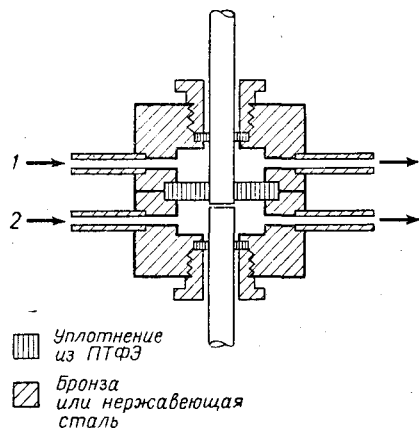


Рис. 12. Устройство для введения проб с подвижной пластиной [9].

1 — ввод газа-носителя; 2 — ввод анализируемого газа.

ных давлениях, а также тем, что ввиду простоты конструкции они более надежны в работе. Большинство кранов этого типа, имеющих в продаже, работает на пневматическом приводе.

Диафрагменные краны

Эти краны — обычно шестиходовые, причем их входные и выходные отверстия закрыты полимерной диафрагмой. Управляются эти краны сжатым воздухом [10] или несколькими толкателями, которые приводятся в действие кулачками или пневматически (рис. 13). Диафрагма позволяет соединять отверстия попарно. Работа крана основана на том, что соединяются между собой различные отверстия.

Для изготовления диафрагм предлагали разные материалы, включая майлар, полиэтилен, поливинилхлорид, полиуретан и ПТФЭ [12]. Все эти материалы в той или

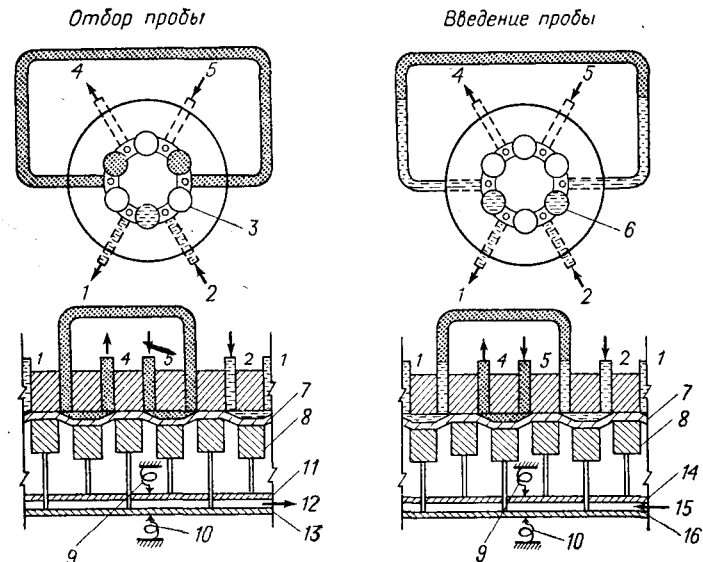


Рис. 13. Устройство для введения проб диафрагменного типа [11].

1 — к хроматографической колонке; 2 — ввод газа-носителя; 3 — плунжер в верхнем положении; 4 — вывод анализируемого газа; 5 — ввод анализируемого газа; 6 — плунжер в нижнем положении; 7 — диафрагма; 8 — открывающая пружина; 9 — закрывающая пружина; 10 — верхний поршень, приводящий в движение плунжеры (втянут); 11 — вывод в атмосферу; 12 — нижний поршень, приводящий в движение плунжеры (в верхнем положении); 13 — верхний поршень (оттянут вверх); 14 — ввод воздуха под давлением; 15 — нижний поршень (в нижнем положении).

иной степени абсорбируют тот или иной газ (особенно газообразные углеводороды), кроме того, при использовании некоторых из них трудно избежать утечек. Наилучшим из этих материалов является, по-видимому, ПТФЭ.

Во всех дозирующих кранах, имеющих металлические части, лучше применять нержавеющую сталь. Если

кран предназначен для отбора коррозионно-активных газов, то его металлические части следует изготавливать из монель-металла или других никелевых сплавов.

В кранах диафрагменного типа можно полностью избежать утечек, однако следует учитывать, что даже небольшие царапины на прилегающих поверхностях, а так-

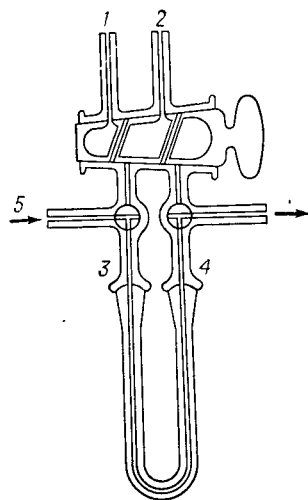


Рис. 14. Ловушка, охлаждаемая жидким азотом [13].

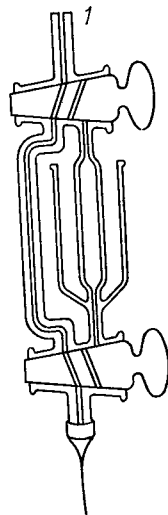


Рис. 15. Ячейка для переноса газообразных проб с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом [14].

же попадающие в зазор между диафрагмой и металлической поверхностью частицы металла, пыли и т. д. могут ухудшать его работу.

СИСТЕМЫ ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ СМЕШАННОГО ТИПА

Ловушки, охлаждаемые жидким азотом

Такие ловушки часто применяют для переноса небольших количеств газов в газовый хроматограф. Одна из таких ловушек, в основе которой лежит конструкция Глю и Янга [13], показана на рис. 14. Основной ее

частью является U-образная трубка, которую можно отключать от потока газа-носителя поворотом крана (с пружиной) на 180° ; это положение, крана показано на рисунке. При таком положении крана газ-носитель из отверстия 1 проходит сквозь полую поворотную часть крана к отверстию 2 и отсюда — в газовый хроматограф. Образец подается в отверстие 5 и, проходя через U-образную трубку, погруженную в жидкий азот, конденсируется в ней. Затем сконденсировавшуюся пробу нагревают до комнатной температуры и поворотом крана направляют в колонку хроматографа. Чтобы избежать чрезмерно высоких давлений при конденсировании больших проб образца, к шаровым разъемным соединениям 3 и 4 можно подсоединить U-образную трубку больших размеров.

Держать подобное устройство постоянно подсоединенным к хроматографу не всегда удобно. Лучше применять простую переносную ячейку, сконструированную Расселом и Беднасом [14]

(рис. 15). Такая ячейка имеет два крана (с пружинами) и инъекционную иглу, присоединенную, как показано на рис. 15. Одну из трубок, соединяющих краны, охлаждают жидким азотом. В этой трубке проба конденсируется, затем ее нагревают до комнатной температуры и иглой сквозь мембрану вводят в хроматограф в потоке газа-носителя, подаваемого через отверстие 1.

На рис. 16 показана подобная ячейка более простой конструкции, разработанная Беднасом. В ней использу-

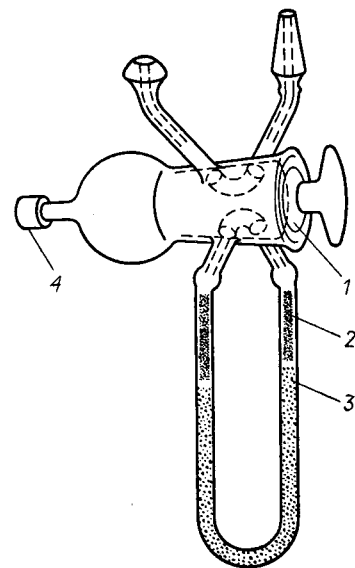


Рис. 16. Ячейка для переноса газообразных проб [Bednas, personal communication].

1 — четырехходовой кран; 2 — вата из стекла пирекс; 3 — стеклянные шарики; 4 — самоуплотняющийся колпачок.

ют лишь один вакуумный кран, который откачивают через инъекционную иглу, вводимую сквозь самоуплотняющийся колпачок. Эту ячейку применяли для отбора проб различных образцов в диапазоне давлений от вакуума до ~ 2 атм.

Образование газообразного образца *in situ*

В некоторых случаях можно генерировать образец в самом газовом хроматографе. Можно, например, подсоединить к хроматографу небольшой реактор и получать в нем двуокись углерода из извести, действуя на нее фосфорной кислотой [15]*. Калибровку детектора в этом случае можно осуществлять тем же способом, используя вместо извести чистый карбонат кальция.

Концентрирование образца на инертном адсорбенте

Те или иные компоненты образца можно удалить из потока газа-носителя адсорбцией их на инертном материале, например на активированном угле. Затем эти компоненты можно высвободить — обычно путем нагревания — в десорбционной камере, соединенной с газовым хроматографом. Адсорбировать компоненты можно из большого количества образца, что позволяет определять весьма небольшие концентрации их. Этот метод применяли для определения двуокиси серы [16], причем, кроме значительного концентрирования, из смеси приходилось удалять кислород, который в противном случае мешал бы хроматографическому разделению**.

* Реакционный метод целесообразно использовать и в качественном анализе. Применение реакционного метода для получения стандартных смесей с целью идентификации хроматографических зон описано в обзоре *Berezkin V. G., Cojak L., Uhdeova J., J. Chromatog.*, 98, 157 (1974). — *Прим. ред.*

** Для концентрирования легких (по отношению к основному компоненту) примесей целесообразно использовать фронтальный метод концентрирования, впервые примененный для определения кислорода, окиси азота и других легких газов в этилене [Мирзаянов В. С., Жуховицкий А. А., Березкин В. Г., Туркельтауб Н. М., Зав. лаб., 29, 1166 (1963)]. Развитие этого метода для определения гелия, неона и водорода в воздухе путем использования для концентрирования предварительно вакуумированной концентрирующей колонки было описано в работе: Жуховицкий А. А., Сазонов М. Л., Шварцман В. П., Морозова С. Н., Хацкевич М. М., Зав. лаб.,

Малые количества анализируемой смеси

Если имеется лишь небольшое количество газообразного образца, причем все это количество требуется для анализа, нужно тщательно следить за тем, чтобы не произошло его разбавления. Как правило, для измерения объема и переноса таких образцов применяют вакуумную технику, описанную Вилкинсоном и Холлом [17]. Можно, однако, использовать и несколько более простое устройство, состоящее из прецизионного капилляра и присоединенной к нему инъекционной иглы. Капилляр и иглу заполняют подходящей по вязкости жидкостью, в которой не растворяется ни один из компонентов анализируемой смеси (для многих смесей, например, подходит жидкий парафин), и через иглу в капилляр осторожно всасывают эту смесь. Величину отобранной таким образом пробы измеряют длиной части капилляра, заполненного газом. Для ввода отобранной пробы в газовый хроматограф содержимое капилляра через иглу сквозь самоуплотняющийся колпачок вводят в байпасную петлю с подходящей ловушкой (для удерживания вязкой жидкости).

Ввод малых проб.

Точность ввода заданного количества образца при помощи шприца падает с уменьшением величины пробы. Частично это происходит вследствие того, что становится все труднее измерять величину пробы, и частично из-за возрастания относительной ошибки, связанной с мертвым объемом иглы и утечками. Систему для ввода в колонку газообразных проб величиной порядка 10^{-5} мл описал Берри [18]. Схема такой системы приведена на рис. 17.

Колба 15 имеет объем ~ 100 мл; через кран 3 и четырехходовой кран 13 ее можно откачать двухступенча-

33, 796 (1967). На основе последнего метода Держинским филиалом ОКБА был разработан специальный хроматограф «Луч» для определения легких примесей [Крылов В. К., Калмановский В. И., Зав. лаб., 35, 152 (1969)]. Для относительного концентрирования тяжелых примесей полезным в ряде случаев является метод, основанный на заполнении дозированного объема подходящим сорбентом [Березкина Л. Г., Элефтерова Н. А., авт. свид. СССР 281886, Бюлл. изобрет. № 29 (1970)]. — *Прим. ред.*

торых типичны изотермы адсорбции Ленгмюра (рис. 18, б). Хроматографические пики при этом имеют крутые передние фронты и пологие задние, но не всегда

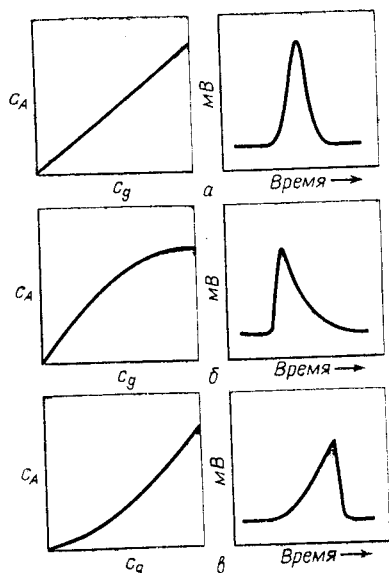


Рис. 18. Изотермы адсорбции и форма хроматографических зон.
 C_A — концентрация вещества в твердой или жидкой фазе; C_g — концентрация вещества в газовой фазе.

имеют столь правильную форму, как показано на рисунке. Калибровочный график при такой адсорбции редко является прямолинейным; время удерживания и удерживаемый объем вещества возрастают с уменьшением величины пробы, вводимой в колонку. Этот эффект заметен

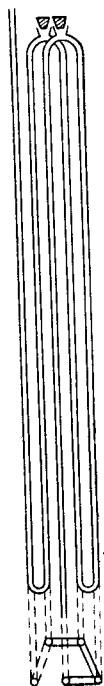


Рис. 19. Стекло́нная хроматографическая колонка. Длинные колонки можно собирать, соединяя несколько коротких.

не всегда, но в некоторых случаях он проявляется очень сильно. Примером такого случая является адсорбция окиси азота в колонках, заполненных молекулярным ситом 5А.

В газoadсорбционной хроматографии широко применяют небольшое число адсорбентов, и данная глава целиком посвящена их описанию. Эти адсорбенты — силикагель, древесный уголь, окись алюминия, молекулярные сита и пористые полимерные шарики (например, «порапак»). Кроме того, в главе обсуждается применение жидкостей в качестве неподвижных фаз при анализе газов с использованием насадочных и капиллярных колонок. Упоминается в ней также и о применении насадочных колонок малого диаметра, иногда называемых *насадочными капиллярными колонками*.

В хроматографии широко применяют стеклянные колонки, но они имеют тот недостаток, что их невозможно свернуть в спираль после заполнения насадкой. Попытки заполнить насадкой стеклянные колонки, уже свернутые в спираль, редко бывали успешными, поскольку при этом трудно избежать незаполненных областей внутри слоя насадки и обеспечить одинаковую плотность насадки по всей длине. При необходимости работы на стеклянных колонках, например при анализе химически активных или коррозионно-активных газов, можно соединить несколько прямых отрезков стеклянных трубок, как показано на рис. 19.

Для изготовления хроматографических колонок широко применяют и металлические трубки, обычно бронзовые или медные. Бронзовые трубки заполнять насадкой и изгибать нетрудно, однако медные трубки для этого следует предварительно размягчать нагреванием до 500—600°C, как описано Кейлемансом [20]. После охлаждения трубки можно заполнять насадкой и изгибать вручную или на станке. По охлаждении трубка вновь становится жесткой. С трубопроводами металлические колонки соединяют обычно герметичными переходниками.

Бронзовые или медные колонки нельзя применять, если в анализируемой смеси имеются химически активные компоненты, такие, как сероводород или окись азота. В этих случаях лучше использовать колонки из стекла

или алюминия. Для анализа коррозионно-активных газов, например хлора или хлористого водорода, пригодны лишь колонки из стекла или никелевого сплава.

Выбранную колонку заполняют тщательно приготовленной неподвижной фазой при помощи небольшого вибратора, чтобы обеспечить однородную плотность насадки

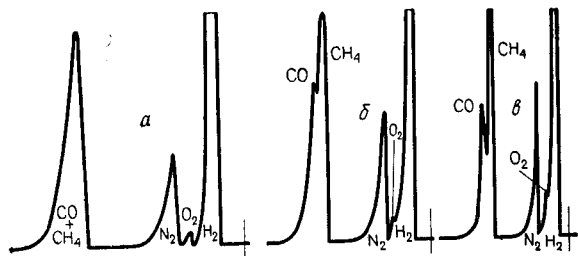


Рис. 20. Влияние увеличения скорости потока газа-носителя на разделение компонентов светильного газа. Детектор по плотности.

Насадка колонки: молекулярное сито 5А по длине ~1 м, древесный уголь ~2,3 м. Температура 35 °С. Газ-носитель — аргон: а — 0,7 атм; б — 1,0 атм; в — 1,4 атм.

по всей длине слоя. Простой вибратор можно изготовить из небольшого электромотора, если напилить плоскую грань на выступающей части его вала. К этой части вала мотора укрепляют вплотную стенку колонки. Такой вибратор можно применять для заполнения металлических колонок, а при специальных мерах предосторожности и стеклянных. В начальной стадии вибрации насадка в колонке быстро оседает и образуется требуемый равномерный пористый слой. При дальнейшей вибрации плотность насадки возрастает, что может привести к увеличению перепада давлений на колонке и, следовательно, к уменьшению ее разделительной способности. Обычно после небольшой практики удается получить насадку нужной плотности.

Следует избегать образования в слое насадки пустот. Поэтому изгибать металлическую трубку следует постепенно и по возможности с большим диаметром. Если позволяют габариты хроматографа, то радиус изгиба не

должен быть менее 5 см, а лучше 7,5 см. Располагать спиральную колонку лучше так, чтобы ось спирали была горизонтальна, а не вертикальна.

Для наиболее эффективного использования колонки следует вводить в нее пробы как можно меньшего объема, а скорость потока газа-носителя должна быть по возможности больше, с учетом, конечно, того, чтобы обеспечивалось полное разделение компонентов смеси. На рис. 20 показано влияние увеличения скорости потока аргона (газа-носителя) на разделение компонентов светильного газа в колонке, заполненной молекулярным ситом 5А. Все эти разделения проводили при температуре колонки 35 °С; эффективность можно было повысить, работая при меньших температурах.

ГАЗОАДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Твердые адсорбенты, применяемые в качестве неподвижных фаз в газоадсорбционной хроматографии, имеют один общий недостаток — постепенное уменьшение активности, приводящее к ухудшению разделения компонентов смеси. Основная причина этого — необратимая адсорбция на них одного или нескольких соединений. Примерами такой адсорбции являются адсорбция воды в колонках с силикагелем, а также адсорбция воды и двуокиси углерода в колонках с молекулярными ситами. В обоих случаях эти вещества невозможно удалить из колонки путем ее обратной продувки при комнатной температуре, т. е. методом, обычно применяемым в газожидкостной хроматографии для удаления из колонки компонентов смеси с большими временами удерживания. Для удаления воды и двуокиси углерода из колонок с твердым адсорбентом и для реактивации насадки требуются более высокие температуры.

До сих пор в газоадсорбционной хроматографии в качестве насадок широко применяли лишь пять материалов: силикагель, древесный уголь, окись алюминия, молекулярные сита и пористые полимерные шарики. Этим газоадсорбционная хроматография существенно отличается от газожидкостной, в которой применяют множество различных неподвижных фаз.

Силикагель

Способность слоя силикагеля разделять компоненты газообразной смеси существенно зависит от метода его приготовления. По этой причине почти невозможно воспроизвести на колонке с силикагелем времена удерживания, полученные на другой колонке, также заполненной силикагелем. Для активации силикагеля его сушат в вакууме при температуре 150 °С или на воздухе при температуре 200—300 °С. В большинстве разделений применяют высушенный силикагель, однако в некоторых случаях рекомендуется его в некоторой степени дезактивировать. Для этой цели к высушенному силикагелю добавляют небольшое известное количество воды или нелетучего органического соединения. Возможность применения для дезактивирования силикагеля органических соединений изучена Росси и сотр. [21]. Они пришли к выводу о том, что при разделении газообразных углеводов наилучшие результаты достигаются при добавлении к силикагелю небольших количеств бензилового спирта. Фридрих [22] изучил влияние сорта силикагеля на разделение газовых смесей.

Невозможно переоценить важность всех сторон процессов активирования и дезактивирования силикагеля. Так же как и другие твердые адсорбенты, силикагель не следует применять без его предварительной сортировки по размеру зерен. Наилучшей для обычных анализов является, по-видимому, фракция с размером зерен 44—100 меш.

Древесный уголь

Сорта древесного угля*, пригодные для газовой хроматографии, обычно производят специально для этой цели, причем уголь этих сортов часто называют «кокосовым» или «активированным». Второе название не совсем точно, поскольку для того, чтобы сделать этот материал достаточно активным для газохроматографических

* В последние годы для решения различных практических задач успешно применяют неспецифический адсорбент — графитированную сажу (см. монографию А. В. Киселева и Я. И. Яшина, указанную в списке дополнительной литературы). — *Прим. ред.*

целей, требуется его дополнительная обработка. Обычно эта обработка заключается в нагревании в течение нескольких часов материала подходящего зернения (как правило, в диапазоне 22—100 меш) в вакууме при температуре примерно 150 °С. Как и в случае силикагеля, его различные сорта, полученные из разных источников, могут сильно различаться по своим свойствам. В связи с этим рекомендуется всегда использовать уголь из одного и того же источника, если он оказался удовлетворительным для анализа.

Форму хроматографических пиков, получаемых на колонке с древесным углем, часто можно улучшить, повысив рабочую температуру колонки. К сожалению, при этом уменьшается адсорбционная способность насадки, а следовательно, и степень разделения компонентов смеси. Обычно удается найти компромиссное решение с учетом обоих эффектов.

Оксид алюминия

Оксид алюминия широко применяют в газовой хроматографии для разделения газообразных углеводов. При использовании только что активированного материала получают хроматографические пики с сильно растянутыми задними фронтами и большие удерживаемые объемы. Скотт [23] и независимо от него Хеветт [24] показали, что получить более крутой задний фронт и ускорить анализ можно путем предварительного дезактивирования окиси алюминия. Скотт вначале осторожно высушивал окись алюминия, удаляя адсорбированную воду и активируя центры, адсорбирующие углеводороды. Затем он проводил дезактивацию, добавляя воду. Он показал, что количество воды, необходимое для получения минимальной полярности, эквивалентно количеству воды, требующемуся для образования монослоя на поверхности данного твердого адсорбента, и что добавление воды сверх этого количества приводит к увеличению полярности материала (а следовательно, и к расширению задних фронтов хроматографических пиков). Он отметил также, что положительное влияние оказывает добавление к окиси алюминия небольшого количества силиконового масла. Силиконовое масло вызывает

слабую ионизацию, в результате чего удается разделить компоненты, которые без силиконового масла дают почти совпадающие пики.

Кроме того, Хеветт активировал окись алюминия высушиванием, однако дезактивировал он ее, добавляя 4% жидкого парафина. Парафин также вызывает слабую ионизацию и благодаря этому способствует разделению компонентов смеси. В колонке с приготовленной таким образом насадкой полностью разделяются углеводороды парафинового и олефинового рядов от C_1 до C_4 , за исключением изобутена и *транс*-бутена-2, которые дают один хроматографический пик.

Молекулярные сита

Название «молекулярное сито» является торговой маркой нескольких искусственно приготовленных цеолитов. Их изготавливают в форме таблеток, а также в виде фракций определенного зернения. Молекулярные сита являются широко используемыми в газовой хроматографии материалами, которые позволяют разделить кислород и азот при комнатной температуре; по этой причине применение этих материалов для анализа газов изучено очень подробно. На молекулярных ситах можно разделять смеси водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода и потому их можно применять при необходимости получения максимума информации в результате анализа одной пробы, причем для самых разнообразных смесей. Примерами таких смесей являются газы — светильный, каменноугольный, водяной, выхлопные, шахтные и обжиговые.

При комнатных температурах двуокись углерода полностью адсорбируется большинством молекулярных сит и ее нельзя удалить из них путем обратной продувки колонки. Это, а также адсорбция воды приводит к постепенному ухудшению работы колонки, заполненной молекулярным ситом. Ухудшение это проявляется в том, что постепенно падает способность колонки разделять смесь кислорода и азота. Двуокись углерода можно удалять из колонок, заполненных молекулярными ситами, при повышенных температурах. В работе [25] описан метод оп-

ределения этого газа с применением программирования температуры колонки.

В продаже имеется несколько типов молекулярных сит*, однако лишь немногие из них применяют в хроматографии. Наиболее широко в анализе газов методом газовой хроматографии применяют молекулярное сито 5А. Молекулярное сито 3А пропускает все молекулы, имеющие эффективный диаметр более 0,3 нм (3А), и потому не адсорбирует двуокись углерода (в отличие от молекулярных сит других типов).

Таблица 2

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА, ИМЕЮЩИЕСЯ В ПРОДАЖЕ

Тип	Материал	Эффективный диаметр пор, нм
3А	Алюмосиликат калия	0,3
4А	Алюмосиликат натрия	0,4
5А	Алюмосиликат кальция	0,5
13Х	Алюмосиликат натрия	1,0

Исходный материал активируют нагреванием при температуре 350—400 °С в течение 2 ч. Насадку колонки, свойства которой ухудшились настолько, что в ней не происходит разделения кислорода и азота, можно вновь активировать почти до первоначального состояния нагреванием колонки в печи в течение 1 ч в непрерывном потоке аргона. На практике часто удобнее заменить насадку свежей вместо активирования старой.

Степень разделения смеси кислорода и водорода пробы данного объема возрастает с увеличением диаметра колонки (рис. 21)**. На рис. 21 отчетливо видно, что для данного разделения существует оптимальная скорость потока газа-носителя.

* Цеолиты 5А выпускаются в Советском Союзе под маркой СаА, а цеолиты 13Х — под маркой NaX.

Адсорбционные свойства цеолитов подробно рассмотрены Г. В. Цицишвили и Т. Г. Андроникашвили в книге «Успехи хроматографии», «Наука», М., 1972, стр. 226. — *Прим. ред.*

** Указанная закономерность не является общей. — *Прим. ред.*

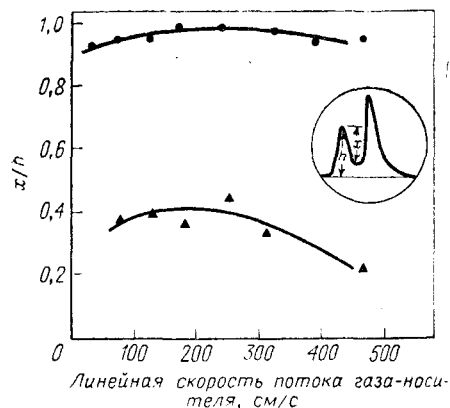


Рис. 21. Влияние изменения скорости потока газа-носителя на разделение кислорода и водорода.

Насадка колонки: молекулярное сито 5А. ● диаметр колонки ~6 мм; ▲ диаметр колонки ~4 мм.

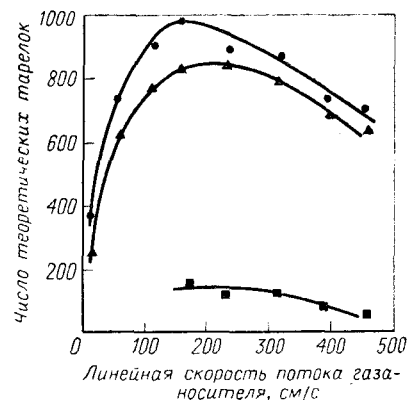


Рис. 22. Влияние изменения скорости потока газа-носителя на эффективность колонки при определении азота.

Насадка колонки: молекулярное сито. ● диаметр колонки ~5 мм; ▲ диаметр колонки ~4 мм; ■ диаметр колонки ~3 мм.

Возрастание степени разделения с увеличением диаметра колонки сопровождается уменьшением чувствительности, которая имеет особое значение при разделении смесей, содержащих окись углерода. Однако чувствительность (по высоте пика) по отношению к окиси углерода можно несколько повысить, уменьшив скорость потока газа-носителя. С другой стороны, это приводит к увеличению времени пребывания веществ в колонке, и наилучший компромисс между этими двумя эффектами достигается при скорости потока газа-носителя 200 см/с, что эквивалентно перепаду давлений 0,6—0,8 атм на колонке длиной около 2 м, заполненной молекулярным ситом зернением 52—72 меш.

Эффективность колонки, выражаемая *числом теоретических тарелок*, также зависит от скорости потока газа-носителя. Для азота и метана максимальная эффективность достигается при скорости примерно 200 см/с (рис. 22). Для окиси углерода не слишком отчетливый максимум эффективности наблюдался при скорости потока газа-носителя 300 см/с, а для водорода при скоростях до 400 см/с максимума вообще не наблюдалось.

Для всех компонентов газообразных смесей, обычно разделяемых на колонках с молекулярными ситами — водорода, кислорода, азота, метана, окиси углерода, — чувствительность разделения, определяемая высотой соответствующего хроматографического пика, возрастала с уменьшением скорости потока газа в колонке, причем максимум чувствительности наблюдался или намечался при наименьшей из опробованных скоростей.

Температура колонки. Способность колонки с молекулярным ситом разделять смесь кислорода и азота падает с ростом температуры колонки. В большинстве случаев наилучший результат получают при наименьшей температуре, при которой можно применять термостат с нагревателем. В некоторых случаях, например при разделении смеси аргона и кислорода, применяют температуры значительно ниже комнатной.

Длина колонки. Критическим моментом при общих разделениях газовых смесей, содержащих водород в качестве основного компонента, на колонках с молекулярными ситами является отделение кислорода от водо-

рода. В таких смесях, как каменноугольный, светильный или водяной газы, эти компоненты невозможно достаточно хорошо разделить на колонке длиной менее 150 см, если не уменьшить скорость потока газа-носителя по меньшей мере до 100 см/с. С другой стороны, такое уменьшение обычно недопустимо, поскольку при этом слишком возрастает время пребывания в колонке окиси углерода. На колонке же длиной 150 см хорошее разделение кислорода и водорода было достигнуто при скоростях потока вплоть до 400 см/с.

Зернение насадки. При фиксированных величине пробы и размерах хроматографической колонки степень отделения кислорода от водорода несколько увеличивается с уменьшением среднего размера частиц насадки. Однако если в качестве детектора применяют обычный катарометр, то нет смысла увеличивать степень зернения насадки и тем самым перепад давления на колонке. Более тонко измельченную насадку, более короткие колонки и пробы меньших объемов можно, однако, использовать при наличии микрокатарометра или другого чувствительного детектора. Было обнаружено, что подходящим для обычных разделений является зернение молекулярного сита порядка 72 меш. Сообщалось, однако, что увеличение чувствительности и степени разделения дает нанесение размолотого в муку молекулярного сита на инертный носитель типа хромосорб.

Кроме способности разделять газообразные смеси, содержащие водород, кислород, азот, метан и окись углерода, молекулярные сита обладают способностью абсорбировать нормальные углеводороды (за исключением метана). Это позволяет использовать молекулярные сита для отделения этих углеводородов от углеводородов с разветвленными цепями, которые после разделения элюируют из колонки. Другими методами такое разделение осуществить трудно.

Пористые полимерные насадки

Одним из величайших достижений в разработке неподвижных фаз было использование Холлисом пористых полимерных шариков (насадок) [26]. Материалы этого

типа известны сейчас под названием *порапак**. В продаже имеются различные типы таких материалов, обозначаемые буквами Р, Q, R, S и Т. Поверхность этих материалов модифицирована путем добавления полярных мономеров к полимерной основе, благодаря чему они имеют различные характеристики, такие, например, как относительное время удерживания. Так, при использовании насадки типа порапак Q вода выходит из колонки сразу же вслед за этаном, при изменении же типа насадки в последовательности, перечисленной выше, время удерживания воды возрастает, и из колонки с насадкой из порапака Т она выходит одновременно с бутанами.

Материалы типа порапак имеют несколько весьма значительных преимуществ по сравнению с другими насадками. Наиболее явным из этих преимуществ является то, что при использовании насадки типа порапак полярные соединения дают острые симметричные хроматографические пики. Наиболее широко эти материалы применяют в качестве заменителей некоторых жидких фаз в газожидкостной хроматографии, подробное рассмотрение которой выходит за рамки данной книги. Насадки типа порапак дают почти линейные изотермы адсорбции для полярных соединений и поэтому незаменимы в хроматографических разделениях таких соединений, как вода, двуокись серы и сероводород. Ими можно без труда и воспроизводимо заполнить колонку, они устойчивы при температурах до 250 °C (порапак Т — до 200 °C) и быстро восстанавливают свои свойства после перегрузки. При необходимости их можно модифицировать путем нанесения на них неподвижной жидкой фазы. Эти насадки применяли при анализе возможной атмосферы Марса [27], поскольку в дополнение к перечисленным выше преимуществам они устойчивы к действию вакуума и радиации. На рис. 23 приведена хроматограмма разделения возможных компонентов атмосферы Марса на колонке дли-

* В Советском Союзе аналогичные материалы выпускаются под названием *полисорб*. См. Мосева Л. И., Крылова М. П., Сакодинский К. И., сб. «Газовая хроматография», вып. 6, НИИТЭХИМ, М., 1967, стр. 60; Мосева Л. И., Сакодинский К. И., сб. «Газовая хроматография», вып. 9, НИИТЭХИМ, М., 1969, стр. 86. — *Прим. ред.*

ной $\sim 2,5$ м с внутренним диаметром $\sim 0,25$ см, заполненной сорбентом порapak Q зернением 50—80 меш, соединенной последовательно с колонкой тех же размеров,

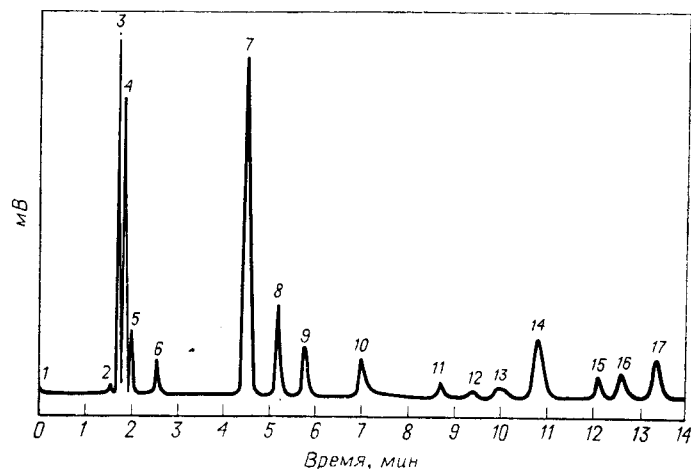


Рис. 23. Разделение возможных компонентов атмосферы Марса на колонке, заполненной смесью материалов порapak Q и R [27].

1 — введение пробы; 2 — водород; 3 — азот; 4 — кислород, аргон, окись углерода; 5 — окись азота; 6 — метан; 7 — двуокись углерода; 8 — закись азота; 9 — фтористый метил; 10 — аммиак; 11 — сероводород; 12 — формальдегид; 13 — двуокись азота; 14 — вода, муравьиная кислота; 15 — хлористый метил; 16 — двуокись серы; 17 — метиловый спирт.

но с сорбентом порapak R, причем температуру этой колонки программировали от 25 до 150°C со скоростью 12°C/мин.

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Насадочные разделительные (распределительные) колонки

Если компоненты газообразной смеси характеризуются различной растворимостью в некоторой нелетучей жидкости, то для их разделения можно применять *газожидкостную хроматографию*. Этот вид хроматографии

лучше применять всегда, когда это возможно, поскольку в отличие от колонок с твердым адсорбентом колонки для газожидкостной хроматографии обычно имеют стабильные свойства. Связано это с тем, что в них редко происходит необратимая адсорбция, а любые компоненты, не выходящие из колонки, можно удалить из нее путем обратной продувки колонки. Основной причиной ухудшения свойств колонки для газожидкостной хроматографии обычно является унос из нее неподвижной фазы. Это может происходить вследствие неправильного выбора неподвижной фазы или, что случается чаще, из-за того, что колонка работает при слишком высокой температуре. Некоторые жидкие фазы, применяемые для разделения газообразных соединений, приведены в табл. 3.

Таблица 3

НЕКОТОРЫЕ НЕПОДВИЖНЫЕ ЖИДКИЕ ФАЗЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В АНАЛИЗЕ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Жидкая фаза	Анализируемые соединения	Литература
Динилфталат	SO ₂	28
Трифенилфосфат	SO ₂ , H ₂ S	29, 30
Силиконовое масло	H ₂ S	31
Диметилсульфоксид	O ₂ , N ₂ O, CO ₂	32
Диметилсульфолан	Углеводороды	33, 34
Гексаметилфосфоамид	CO ₂	35
Глицерин с нитратом серебра	Ненасыщенные углеводороды	36
Этиленгликоль с нитратом серебра	То же	37

Неподвижной жидкой фазой равномерно покрывают поверхность инертного твердого тела, называемого *носителем*. В качестве носителей широко применяют диатомит (целит) или огнеупорный кирпич. Для нанесения выбранной жидкой фазы на носитель ее растворяют в подходящем растворителе (часто в метаноле или ацетоне), полученным раствором при помешивании заливают твердый носитель и, продолжая перемешивание, выжидают испарения растворителя. Количество жидкой фазы по от-

ношению к количеству твердого носителя может изменяться в пределах 5—45%*. Небольшое содержание жидкой фазы используют при работе с ионизационными детекторами, для которых требуются пробы малой величины.

Даже наименее активные твердые носители часто обладают некоторыми адсорбционными свойствами и влияют поэтому на процесс распределения веществ между неподвижной и газовой фазами. Обычно этот эффект проявляется при небольших содержаниях жидкой фазы на носителе. Несколько понизить адсорбцию можно обработкой носителя силиконовым раствором. В продаже имеются такие носители, как целит или огнеупорный кирпич подходящего зернения (в пределах 40—150 меш), промытые кислотами и щелочами и силанизированные**. В газовой хроматографии наиболее широко применяют фракции этих носителей зернением 80—100 и 100—120 меш.

Колонки высокой эффективности получают при использовании тонкоизмельченного носителя в сочетании с небольшим перепадом давления на колонке или, точнее, с малым значением отношения давления (p_i) на входе в колонку к давлению (p_0) на ее выходе. Твердые адсорбенты не позволяют изменять эти параметры независимо и при их использовании необходимо искать компромиссное решение. Не сортированный по размеру зерен материал не следует применять в качестве носителя, поскольку это неизбежно вызовет увеличение перепада давления на колонке, т. е. увеличение значения отношения p_i/p_0 .

* Для увеличения эффективности сорбента, а также для увеличения процентного содержания неподвижной жидкой фазы на твердом носителе целесообразно при нанесении на носитель раствора жидкой фазы и при его испарении использовать вакуум [Лунский М. Х., Вяткин А. Ф., Сазонов М. Л., Жуховицкий А. А., Зав. лаб., 37, 1200 (1971)]. — *Прим. ред.*

** На основе политетрафторэтилена были предложены инертный отечественный твердый носитель [Бражников В. В., Сакодинский К. И., сб. «Газовая хроматография», вып. 4, НИИТЭХИМ, М., 1966, стр. 5] и адсорбент [Добычин С. Л., Лакистанов В. З., Меркевич А. В., Немова М. М., Перцова В. Н., Ульяновская И. М., сб. «Газовая хроматография», вып. 5, НИИТЭХИМ, М., 1967, стр. 71]. — *Прим. ред.*

Для заполнения колонки носителем, покрытым жидкой фазой, можно применять методики, используемые для заполнения колонок твердым адсорбентом, поскольку частицы такого носителя должны быть сухими и свободно рассыпаться.

Газожидкостную хроматографию широко применяют для анализа жидких и летучих твердых образцов. В области газового анализа ее применяли для определения газообразных углеводородов и газов, имеющих заметную полярность, таких, как двуокись серы, сероводород и двуокись углерода.

Капиллярные колонки

Капиллярные колонки занимают особое место среди колонок для газожидкостной хроматографии. Они представляют собой трубки малого диаметра, внутренние стенки которых покрыты тонким слоем жидкой фазы. Перепад давлений на таких колонках очень мал ($p_i/p_0 \approx 1$), что обуславливает их большую эффективность при малом перепаде давления. Колонки этого типа, предложенные Мартином [38] и усовершенствованные Голеем [39], называют иногда *колонами Голея*. Капиллярные колонки могут быть очень длинными; например, колонки длиной более 100 м отнюдь не редкость.

Для нанесения неподвижной жидкой фазы на внутренние стенки металлической, стеклянной или нейлоновой трубки с внутренним диаметром 0,2—0,3 мм трубку сначала заполняют 5—10%-ным раствором этой фазы в подходящем растворителе. Для того чтобы заполнить этим раствором трубку и «протолкнуть» его сквозь трубку, прикладывают избыточное давление порядка 0,2 атм. Идеальная скорость течения раствора по трубке ~ 10 см/с. Как только трубка заполнится раствором, его подачу прекращают, но продолжают «проталкивать» раствор сквозь трубку с тем, чтобы испарился растворитель и на стенках трубки оставался тонкий слой жидкой фазы. В процессе опорожнения трубки необходимо следить за тем, чтобы не возрастала скорость выхода из нее раствора. После опорожнения трубки в ней остается очень небольшое количество неподвижной жидкой фазы, поэтому для анализа на такой колонке можно брать лишь га-

зообразные пробы очень малой величины. Капиллярная колонка не заполнена насадкой, и поэтому в ней возможны высокие скорости потока газа-носителя при малых перепадах давлений. Это позволяет делать такие колонки чрезвычайно длинными, что в свою очередь дает возможность проводить на ней сложные разделения. С другой стороны, поднимая давление газа-носителя на входе в колонку, можно значительно ускорить разделение, но при этом обычно приходится жертвовать эффективностью колонки, которая в нормальных условиях весьма высока. Именно разделения в этом режиме колонки представляют интерес с точки зрения анализа газов и главным образом, с точки зрения разделения смесей газообразных углеводородов.

Для работы с капиллярной колонкой требуется очень чувствительная система детектирования, а также система, создающая прямоугольный импульс пробы в начале колонки («метод поршня»). Два очень чувствительных детектора, пригодных для работы с капиллярными колонками, использовали Лавелок [40], а также Мак-Вильям и Дьюар [41], однако при обычных анализах смесей постоянных газов, вероятно, более полезны микрокатарометры.

Для ввода в капиллярную колонку проб достаточно малой величины обычно применяют делители потока в форме Т-образных трубок. Делитель устанавливают между входным отверстием колонки и устройством для ввода пробы с самоуплотняющимся колпачком или мембраной, так что лишь малая доля введенного образца попадает в колонку в потоке газа-носителя. Остальная часть образца (~95%) выходит в атмосферу. Необходимо отметить, что для получения максимальной эффективности разделения пробу следует вводить непосредственно в верхнюю часть колонки в виде «поршня».

При необходимости быстрого анализа сигнал детектора подают на быстродействующую регистрирующую систему. Скотт и Камминг [42] использовали для этой цели катодно-лучевую трубку с длительным послесвечением.

Для быстрых анализов применяют и насадочные колонки малого диаметра, аналогичные насадочным колонкам обычных размеров. Весьма вероятно, что такие ко-

лонки найдут применение в анализах для контроля различных процессов. Монке и Сафферт [43] описали аналог капиллярной колонки для газоадсорбционной хроматографии, который они применяли для разделения изотопов водорода при температуре -196°C . Для приготовления колонки они заполняли стеклянный капилляр 17%-ным раствором аммиака, запаивали оба конца ка-

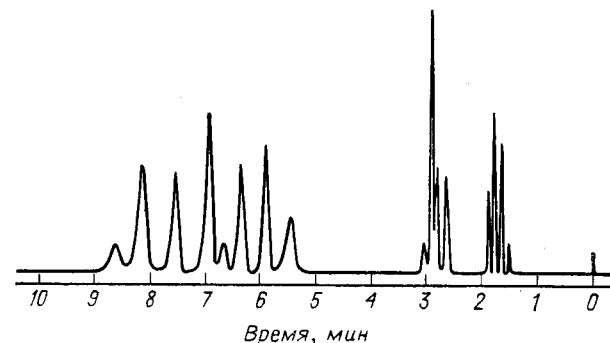


Рис. 24. Разделение углеводородов на графитированной саже [47].

пилляра и нагревали его в течение 70 ч при температуре 170°C . Затем капилляр открывали, удаляли из него раствор аммиака и сушили, медленно нагревая до 190°C при пропускании через него потока воздуха. После такой обработки на внутренней стенке стеклянного капилляра образовывался тонкий слой активной двуокиси кремния.

Несколько более простой способ получения тонкого слоя активной окиси кремния внутри капилляра описали Шварц и сотр. [44]. Для этого коллоидный раствор окиси кремния в смеси воды и изопропанола испаряют на внутренние стенки пластмассового или металлического капилляра, а затем продувают капилляр сухим аргоном для удаления из него растворителя. При разделении на приготовленной таким способом колонке смеси углеводородов получаются резкие хроматографические пики. Разделению подвергали углеводороды от C_1 до C_7 , причем наблюдалось лишь небольшое расширение задних фрон-

тов хроматографических пиков. Перселл [45] наносил на внутренние стенки капилляров (диаметром $\sim 0,1$ мм) молекулярные сита, а Петитджин и Лефтхолт [46] получали активную пленку окисла на внутренней поверхности алюминиевого капилляра*. Колонки обоих типов имели преимущества, присущие капиллярным колонкам. Шнейдер и Брудеррек [47] нанесли на стенки капилляра длиной 10 м графитированную угольную сажу, модифицированную 0,4 вес. % сквалана. При разделении углеводородов на этой колонке они получили хроматограмму, приведенную на рис. 24.

* Весьма эффективными оказались также хроматографические капиллярные колонки, заполненные различными адсорбентами [Березкин В. Г., Святошенко А. К., Жомов А. К., Поляков А. И., Нефтепереработка и нефтехимия, Научн.-техн. сборн., 1971, № 1, 33; Березкин В. Г., Школина Л. А., Ж. анал. хим., 28, 1838 (1973)]. — Прим. ред.

ГЛАВА 4

Детекторы

Проходя через хроматографическую колонку, образец разделяется на несколько компонентов, которые затем поочередно поступают в детектор в потоке газа-носителя. Назначение детектора — обнаруживать присутствие этих компонентов и генерировать сигнал, величина и длительность которого являются мерой количества образца или концентрации компонента. В литературе описано множество различных детекторов, действие которых основано на химических или физических свойствах детектируемых веществ. Наиболее широко применяют детекторы, сигналы которых имеют форму электрических импульсов. Перед подачей на регистрирующее или записывающее устройство такие сигналы можно усиливать.

Несмотря на то что некоторые детекторы, описанные в первом издании данной книги, еще не нашли широкого применения, авторы считают, что их можно применять для обнаружения определенных компонентов смесей газов в газохроматографическом анализе, и поэтому эти детекторы упоминаются и во втором издании.

В первых опубликованных газохроматографических экспериментах по разделению смесей жирных кислот Джеймс и Мартин [2] применяли в качестве детектора ячейку для титрования. Разделенные компоненты поглощались водой и автоматически титровались раствором едкого натра. Такое детектирование, основанное на кислотно-основных свойствах компонентов образца, мало чувствительно и имеет ограниченную применимость. В анализе газов такой детектор используют лишь для обнаружения небольшого числа растворимых газов, образующих при растворении кислоты или щелочи, т. е. таких, как хлористый водород, аммиак или метиламины, и

то лишь тогда, когда эти газы присутствуют в достаточных количествах. Ввиду этих практических ограничений неудивительно, что ячейка для титрования не нашла широкого применения в качестве газохроматографического детектора.

Первым получившим широкое распространение детектором является *катарометр, или детектор по теплопроводности*, который вырабатывает электрический сигнал при изменении теплопроводности текущего сквозь него потока газа, обусловленном присутствием в потоке компонентов образца. Удобство электрического сигнала, широкий диапазон детектируемых веществ, простота конструкции, стабильность и чувствительность — свойства, которыми, несомненно, и объясняется популярность катарометра.

Мартин и Джеймс [48] сконструировали также прибор, измеряющий плотность газового потока, выходящего из хроматографической колонки. Вначале изготовление этого прибора, известного под названием *детектора по плотности*, было сопряжено со значительными трудностями, и лишь созданный в последнее время его усовершенствованный вариант вошел в повседневную практику.

Вслед за созданием Боером [49] электронного ионизационного детектора, больше известного в настоящее время как *детектор по сечению ионизации*, появился *пламенно-ионизационный детектор* Мак-Вильяма и Дьюара [41], а затем и *аргоновый ионизационный детектор* Лавелока [40]. Два последних детектора имеют важное значение в анализе газов, хотя шире известно их применение в детектировании и определении органических жидкостей и летучих твердых веществ.

Были разработаны и более новые детекторы для специальных анализов, однако они представляют собой развитие или варианты упомянутых выше ранее созданных детекторов. Не все из описанных в литературе детекторов нашли практическое применение; так, например, ожидается еще своего широкого признания *пламенно-эмиссионный детектор* [50, 51].

Газохроматографические детекторы бывают интегральными и дифференциальными. Сигнал интегрального детектора определяется полным количеством прошедше-

го через него материала — в данном случае анализируемого газа. Сигнал дифференциального детектора в любой момент времени определяется концентрацией анализируемого газа в этот момент. В большинстве анализов требуется интегральный детектор, а при использовании дифференциальных детекторов часто применяют те или иные методы интегрирования.

Упомянутая выше ячейка для титрования — пример интегрального детектора. Другими примерами являются *интегральный детектор по массе* (Брюнель), в котором происходит непрерывное взвешивание вещества, вышедшего из колонки, а также *нитрометр* или газовая бюретка, часто называемая *детектором Янака*, в которой производится непрерывная регистрация полного объема веществ, вышедших из колонки (после удаления двуокиси углерода, применяемой в качестве газа-носителя, путем абсорбирования ее водным раствором едкого кали). Дифференциальные детекторы более многочисленны, к ним относятся катарометр, детектор по плотности и ионизационные детекторы различных типов.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Все созданные к настоящему времени интегральные детекторы имеют два больших недостатка. Во-первых, если не предпринять специальных мер, в интегральном детекторе происходит перемешивание всех разделенных компонентов. Во-вторых, все эти детекторы недостаточно чувствительны. По этой причине интегральные детекторы, в принципе позволяющие определить компоненты любой заданной смеси, невозможно применять для обнаружения компонентов, присутствующих в следовых количествах.

Интегральный детектор по массе (Брюнель) [52]

Этот детектор отличается тем, что вырабатывает сигнал, выраженный в единицах веса. Он представляет собой небольшую камеру, смонтированную с термовесами или, в более поздних моделях, подвешенную к коромыслу автоматически регистрирующих электрических микровесов [53]. В камере находится абсорбент (например,

активированный древесный уголь), который удерживает компоненты анализируемой смеси и не удерживает газ-носитель. По весу камеры после поглощения всех компонентов смеси можно определить вес анализируемой пробы. Если вес пробы известен, то необходимо только поглотить, взвесить и правильно идентифицировать исследуемые компоненты.

Этот детектор разработали Торборн и его сотрудники по Брюнелевскому колледжу. Область применения такого детектора в анализе газов ограничена определением основных компонентов смесей, которые легко абсорбируются; но он должен, по-видимому, найти широкое применение в анализе летучих жидкостей и твердых веществ. Считают, что преимуществами его являются независимость результатов анализа от небольших изменений температуры колонки и скорости потока газа-носителя. Торнборн и сотр. [53] сообщали, что новая модель такого детектора имеет нижний предел обнаружения 0,5 мкг и верхний 25 мг.

Нитрометр, или газовая бюретка, или «детектор Янака»

Впервые этот детектор описал Янак [54, 55]. В качестве газа-носителя для него требуется двуокись углерода. Он позволяет производить непосредственное измерение объема разделенных компонентов смеси, выходящих из колонки, после их отделения от газа-носителя путем поглощения его водным раствором едкого кали. Выделенные таким образом компоненты должны находиться в газообразном состоянии при рабочей температуре детектора, не должны реагировать с применяемой едкой щелочью и присутствовать более чем в следовых количествах. К газам, которые можно определить методом Янака, относятся водород, азот, кислород, окись углерода и углеводороды от C_1 до C_4 , которые не конденсируются в нормальных рабочих условиях детектора.

Двуокись углерода, применяемая в качестве газа-носителя, должна быть высокой чистоты. Иногда достаточно чистым является коммерческий газ в газовых баллонах, однако часто он содержит примеси и, чтобы получить необходимый чистый газ, приходится спускать в атмосферу довольно большое его количество. Лучше всего

применять в качестве источника двуокиси углерода небольшой прочный сосуд с твердой углекислотой.

Устройство детектора Янака показано на рис. 25. Основными его частями являются поглотительный сосуд из

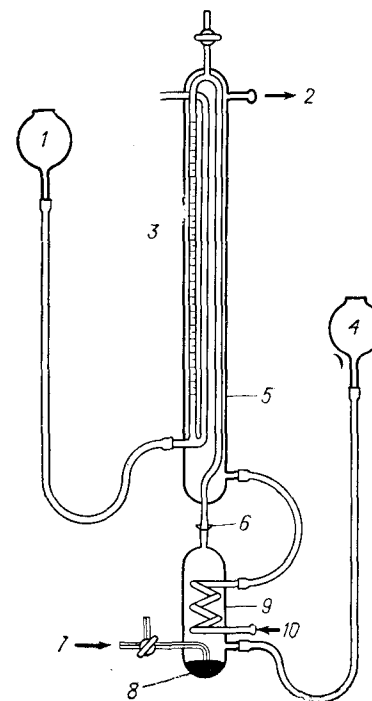


Рис. 25. Устройство для проведения анализов по методу Янака.

1 — резервуар с раствором; 2 — вывод воды; 3 — газовая бюретка со шкалой 0–10 мл; 4 — резервуар с КОН; 5 — водяная рубашка; 6 — шаровое соединение; 7 — из хроматографической колонки; 8 — ртуть; 9 — сосуд для поглощения CO_2 ; 10 — подача воды.

стекла, устойчивого к действию щелочи, и соединенная с ним через переходник со шлифом газовая бюретка с водяной рубашкой. Выходная трубка колонки должна быть погружена в ртуть на дне поглотительного сосуда с тем, чтобы в момент остановки газового потока в трубку не попадал раствор щелочи.

В поглотительном сосуде происходит полное поглощение двуокиси углерода, а в бюретке — поочередное улавливание разделенных компонентов анализируемой смеси, которые нерастворимы ни в используемой едкой щелочи, ни в рассоле, применяемом в газовой бюретке. Резервуар с рассолом служит для поддержания постоянного давления газа в бюретке, что необходимо для правильного измерения объема этого газа. Получаемая при помощи этого детектора интегральная хроматограмма представляет собой кривую зависимости объема газа в бюретке от времени. Высота каждой ступени на хроматограмме отвечает объему соответствующего компонента анализируемой смеси, а полная высота хроматограммы — полному объему пробы, за исключением двуокиси углерода и других газов, растворимых в щелочи или в рассоле.

Другие интегральные детекторы

Ранее уже отмечалось, что ячейка для титрования также представляет собой интегральный детектор. Другими примерами таких детекторов являются ячейка для измерения теплопроводности поглощающего раствора, описанная Боером [56], и газовая бюретка постоянного объема, описанная Ван де Краатсом [57]. В ячейке Ван де Краатса, так же как и в детекторе Янака, происходит поглощение газа-носителя (двуокиси углерода) водным раствором щелочи, а затем измеряется давление разделенных газообразных компонентов при постоянном объеме. Преимуществом этого метода является то, что регистрацию результатов измерения давления легче автоматизировать. Ни один из описанных выше интегральных детекторов не нашел широкого применения в анализе газов.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Эти детекторы имеют гораздо большее значение в анализе, чем интегральные детекторы, и значительно разнообразнее по конструкции. Наиболее широко применяемые из них приведены в табл. 4, в которой указано также их специальное применение в анализе газов.

Довольно подробно эти детекторы описаны в данной и следующей главах книги.

Действие дифференциальных детекторов основано на измерении одного из физических параметров разделяемых газообразных компонентов, например их теплопро-

Таблица 4

НЕКОТОРЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Тип детектора	Применение
Катарометр (детектор по теплопроводности)	Постоянные газы
Детектор по плотности	» »
Детектор кулонометрический	Галогены, сера
Детектор по электропроводности электролитов	Галогены, сера, азот
Пламенные детекторы:	
с термопарой	Газообразные углеводороды
ионизационный	» »
эмиссионный	» »
фотометрический	Сера, фосфор
термоионный	Галогены, сера, фосфор
Ионизационные детекторы других типов:	
по сечению ионизации	Постоянные газы
аргоновый и гелиевый детекторы	NO, NO ₂ , постоянные газы
электрозахватный	Галогены
фотоионизационный	Ионизирующиеся газы

водности, плотности или потенциала ионизации. За особым исключением пламенных детекторов, в которых происходит окисление компонентов, большинство дифференциальных детекторов можно применять в комбинации с системой улавливания, позволяющей выделять и изолировать любой компонент смеси для дальнейшего анализа, например, методом инфракрасной спектроскопии [58].

Разработка ионизационных детекторов (особенно появившихся позже пламенно-ионизационных детекторов, которые позволили повысить чувствительность обнаружения галоген- и фосфорсодержащих соединений) явилась одним из основных достижений в газовой хроматографии. Во многих случаях эти значительно более чувствительные, а иногда и более селективные детекторы

вытеснили детекторы старых типов, такие, как катарометр. Большая чувствительность детектора позволяет анализировать пробы меньшей величины и, следовательно, увеличить степень разделения. Для определения основных компонентов смесей постоянных газов все еще широко применяют катарометры, которые хороши тем, что для них не требуется сложного электрического оборудования для усиления сигнала. Этим же преимуществом обладают и детекторы по плотности.

Катарометр (ячейка для измерения теплопроводности)

Если внутри металлической камеры подходящей теплоемкости поместить нагреваемую металлическую нить, то температура этой нити будет зависеть главным образом от величины потока тепла, отводимого от нее к стенкам камеры через находящийся в камере газ. Изменение теплопроводности этого газа приводит к изменению температуры нити, а следовательно, и ее сопротивления. Это изменение можно обнаружить и измерить.

Это явление и лежит в основе работы катарометра или детектора по теплопроводности. Главными его элементами являются два канала, просверленных в металлическом блоке, вдоль которых протянуты электрически нагреваемые нити, по одной или две в каждом канале.

Через один из этих каналов (который называют сравнительной ячейкой) постоянно пропускают поток чистого газа-носителя, через другой (называемый измерительной или чувствительной ячейкой) — газовый поток, выходящий из хроматографической колонки. При прохождении в измерительной ячейке газа, отличающегося от газа-носителя, изменяется поток тепла, отводимого от нити, и, следовательно, изменяется температура и сопротивление нити. При использовании в измерительной электрической цепи мостика Уитстона эти изменения приводят к нарушению баланса мостика и появлению разности потенциалов, которую удобно регистрировать потенциометрическим самописцем.

Величина сигнала катарометра определяется теплопроводностью компонентов разделяемой смеси относительно теплопроводности газа-носителя, а знак сигнала зависит от того, больше или меньше теплопроводность

компонента теплопроводности газа-носителя. Из всех газов, применяемых в качестве носителей, наименьшую теплопроводность имеет аргон. Теплопроводность меньшую, чем аргон, имеют двуокись углерода, двуокись серы, хлор и сероводород (табл. 5). Эти четыре газа при

Таблица 5
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ [59]

Газ	Теплопроводность, кал/см·с·°С		Газ	Теплопроводность, кал/см·с·°С	
	0 °С	100 °С		0 °С	100 °С
Ацетилен	4,40		Водород	39,60	49,94
Аммиак	5,135	7,09	Сероводород	3,045	
Аргон	3,88	5,087	Метан	7,20	—
Двуокись углерода	3,393	5,06	Неон	10,87	—
Окись углерода	5,425	—	Окись азота (NO)	5,55	—
Хлор	1,829	—	Азот	5,68	7,18
Этан	4,303	7,673	Заись азота (N ₂ O)	3,515	5,06
Этилен	4,02	6,36	Кислород	5,70	7,427
Гелий	33,60	39,85	Двуокись серы	1,950	

использовании аргона в качестве газа-носителя дают отрицательные сигналы в отличие от всех обычных газов. Водород имеет наибольшую теплопроводность по сравнению со всеми остальными газами. Поэтому при использовании водорода в качестве газа-носителя все остальные газы дают отрицательные сигналы, так же как и двуокись углерода, двуокись серы, хлор и сероводород при использовании аргона. В качестве газов-носителей при использовании катарометра применяют еще азот и гелий.

Одним из первых применение катарометра в газовой хроматографии описал Рей [60]. Он же в одной из последующих работ [61] показал, что использование водорода в качестве газа-носителя позволяет повысить температуру нитей катарометра, а это в свою очередь повышает чувствительность детектора и дает возможность определять не слишком большие различия в теплопроводностях газа-носителя и газообразных компонентов разделяемой смеси.

В литературе описано большое число катарометров различных конструкций, изготовленных из разных металлов, с разнообразными способами крепления нагреваемых нитей и с различными конфигурациями каналов. Все эти катарометры удобно классифицировать по трем типам, причем в газовой хроматографии наиболее широко применяют детекторы *проточного типа* (рис. 26, а). Нагреваемые нити в детекторе этого типа размещены так, что через канал с нитью течет весь поток газа из колон-

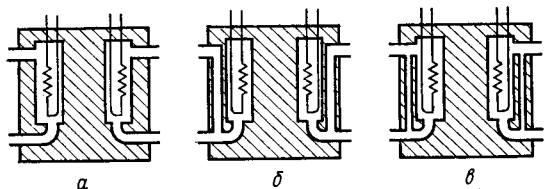


Рис. 26. Типы ячеек по теплопроводности (катарометров).
а — проточная; б — диффузионная; в — байпасная.

ки. Это обеспечивает наибольшую чувствительность обнаружения по разным параметрам, но в то же время делает детектор слишком чувствительным к незначительным изменениям скорости газового потока. Почти нечувствительна к изменениям скорости потока, но и менее чувствительна к детектируемым газообразным компонентам смеси *ячейка диффузионного типа*, показанная на рис. 26, б. Компромиссным решением является *байпасная ячейка*, приведенная на рис. 26, в.

Детекторы всех этих трех типов имеются в продаже. Многие, кто работает с катарометрами, предпочитают изготавливать их в лаборатории из бронзы или нержавеющей стали с платиновыми нитями. Как правило, самодельные катарометры менее чувствительны, чем имеющиеся в продаже, причем увеличение объема ячейки приводит к значительному расширению хроматографических пиков. Некоторого увеличения степени разделения можно добиться, уменьшив объем ячейки, но при этом необходимо применять спиральные или складчатые нагреваемые нити, иначе уменьшится чувствительность детектора, и он будет работать хуже коммерческих.

Вместо платиновых можно применять спиральные вольфрамовые нити, причем это позволяет значительно уменьшить длину каналов катарометра. Какие бы нити ни применялись и какова бы была конструкция детек-

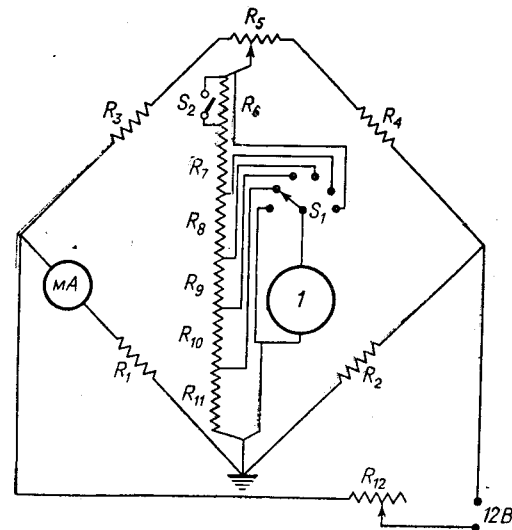


Рис. 27. Схема электрической цепи хроматографа с катарометром.

1 — самописец со шкалой 0—3 мВ; R_1 — R_4 — нити катарометра; R_5 — 10-витковый потенциометр сопротивлением 2 Ом; R_6 — 1000 Ом; R_7 — 400 Ом; R_8 — 400 Ом; R_9 — 140 Ом; R_{10} — 40 Ом; R_{11} — 20 Ом; R_{12} — 0—100 Ом; S_1 , S_2 — переключатели.

тора, следует по возможности тщательно согласовать нити в обоих каналах детектора. Это касается не только электрического сопротивления нитей, но также их натяжения и расположения внутри каналов.

Изменения сопротивления нитей, обусловленные прохождением через ячейку разделенных компонентов, обнаруживаются электрической цепью с мостиком Уитстона. Одна из возможных цепей для катарометра с двумя или четырьмя нитями приведена на рис. 27. В качестве источника постоянного тока для такой цепи можно использовать батарею или аккумулятор на 12 В, но для большей стабильности в течение продолжительного времени лучше иметь блок питания, работающий от электри-

ческой сети. Применяют и устройства, позволяющие непрерывно менять ток в мостике, а также ток для нагревания нитей. Соответствующие потенциометры во многих случаях можно заменить на постоянные сопротивления, обеспечивающие неизменный ток в мостике; это повышает стабильность работы электрической цепи.

Электрическую цепь катарометра с нагреваемой нитью можно с небольшими изменениями использовать и для катарометра с термисторами (термосопротивлениями). Этот катарометр потребляет очень небольшой ток, и для его питания обычно применяют электрические батареи. В любом случае, применяются ли батареи или аккумуляторы, необходимо обеспечить измерение и регулирование электрического тока в нитях или термисторах. Рабочая температура катарометра с термисторами обычно не превышает 110 °C. Следует отметить, что в отличие от нагреваемых нитей сопротивление термисторов падает с увеличением их температуры. Термисторные элементы имеют гораздо меньшие размеры, чем нагреваемые нити; это позволяет значительно уменьшить объем измерительной ячейки и, следовательно, увеличить скорость отклика детектора и обеспечиваемую им степень разрешения. Катарометр с термисторами примерно в десять раз чувствительнее обычного катарометра с нагреваемыми нитями.

Следует отметить, что перечисленные выше преимущества катарометра с термисторами можно реализовать лишь при наличии хорошей пары термисторов. Выбор нужной пары из имеющихся в наличии, казалось бы, одинаковых термисторов может отнять много времени и усилий. Более того, при непрерывной работе термисторов в потоке водорода их свойства быстро ухудшаются и вскоре становится невозможным сбалансировать мостик Уитстона.

Для работы при высоких температурах (100—300 °C) всегда следует предпочитать катарометры с нагреваемой нитью. Основные трудности при этом связаны с возможными повреждениями электрической изоляции и появлением утечек в газопроводящей системе.

Если известно, что в разделяемой смеси присутствуют газы, вызывающие коррозию, то катарометр можно изготовить из стекла. Такой катарометр описали Литтл-

вуд и сотр. [62]. Стекланные трубки — каналы этого катарометра — погружены в ртуть, которая обеспечивает требуемую теплоемкость прибора.

В настоящее время в продаже имеются микро- и полумикрокатарометры с ячейками малого объема (вплоть до 3 мкл). Но чувствительность их существенно выше, чем катарометров более старых моделей*. Их можно применять как и ионизационные детекторы в комбинации с капиллярными колонками для анализа газообразных углеводородов.

Полезной модификацией стандартного катарометра является катарометр, нити которого покрыты платиновым катализатором [63]. К обычной реакции этих нитей на прохождение разделенных компонентов добавляются тепловые эффекты, обусловленные каталитическим гидрированием. Для того чтобы обнаружить эти эффекты, последовательно с одним катарометром соединяют аналогичный катарометр, но с нитями без катализатора. Для каждого из катарометров требуется отдельная электрическая цепь с мостиком Уитстона, чтобы их выходные сигналы можно было регистрировать на отдельных самописцах или при достаточно точной синхронизации — регистрировать разность этих сигналов на одном самописце. В последнем случае регистрироваться будут лишь хроматографические пики соединений, поддающихся гидрированию. Подобная комбинация детекторов полезна в анализе газообразных ненасыщенных углеводородов**.

* Вследствие того что наиболее удобным детектором для анализа газов является катарометр, представляет интерес развитие новых направлений, связанных с повышением его чувствительности. Бувайло и сотр. [Бувайло В. В., Казиник Е. М., Плехов Н. М., Люблин В. С., Зав. лаб., 33, 526 (1967)] в 100 раз повысили чувствительность катарометра, используя в качестве чувствительного элемента кварцевую нить, на поверхность которой была напылена платина. — *Прим. ред.*

** В Институте химии АН ЭССР была предложена оригинальная методика определения ненасыщенных соединений. Газ-носитель (водород и аргон) проходят через платиновый катализатор на кизельгуре, расположенный после хроматографической колонки. О реакции гидрирования судят по изменению концентрации водорода в газе-носителе [Klesment I., J. Chromatog., 31, 28 (1967)]. — *Прим. ред.*

Детектор по плотности

Практически используют детекторы по плотности двух типов*: конструкции Мартина и Джеймса [48] (известен под названием *весы Мартина*) и несколько более простой конструкции, разработанной компанией «Gow-Mac Instrument Company». В обеих конструкциях используется одно и то же явление — «распределение» компонентов смеси газов по плотности в вертикальном канале. Этот вертикальный канал соединяет два других канала, содержащих чувствительные элементы или подсоединенных к чувствительным элементам.

Любой детектор из упомянутых двух конструкций имеет два преимущества по сравнению с катарометром. Во-первых, разделенные компоненты смеси не проходят непосредственно над чувствительными элементами. Это особенно важно, когда чувствительными элементами являются термисторы, а анализируемая смесь содержит коррозионно-активные газы или большое количество водорода. Во-вторых, можно не калибровать этот детектор с применением чистых материалов. Для получения правильных результатов без калибровки сумму скорректированных площадей хроматографических пиков принимают за 100%, а содержание компонента n (в весовых процентах) вычисляют по формуле

$$\frac{100 \cdot F_n \cdot A_n}{\sum (F_n \cdot A_n)},$$

где A_n — площадь хроматографического пика этого компонента, а

$$F_n = \frac{M_n}{M_n - M_c},$$

где M_n , M_c — молекулярные веса компонента n и газа-носителя соответственно. При этом предполагается, что обнаруживаются и идентифицируются все компоненты анализируемой смеси.

* К детекторам этого типа примыкает даже диафрагменный детектор [Гугля В. Г., Голодей А. А., Дацкевич А. А., Жуховицкий А. А., Зав. лаб., 33, 1142 (1967); Мулярский Я. В., Ревельский И. А., сб. «Газовая хроматография», вып. 13, НИИТЭХИМ, М., 1970, стр. 26)]. — Прим. ред.

При работе с этим детектором в качестве газа-носителя не рекомендуется применять водород и гелий; лучше использовать азот или аргон. При использовании аргона большинство обычных газов дают сигналы одного и того же знака. Исключение составляют двуокись углерода, хлор, закись азота и двуокись серы, молекулярные веса, а следовательно, и плотности которых больше, чем у аргона (табл. 6). Величина сигнала детектора непосредст-

Таблица 6

ПЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ [65]

Газ	Плотность, г/л (при 0 °С и 760 мм рт. ст.)	Газ	Плотность, г/л (при 0 °С и 760 мм рт. ст.)
Азот	1,251	Кислород	1,429
Аммиак	0,771	Метан	0,717
Аргон	1,784	Неон	0,900
Ацетилен	1,173	Окись азота	1,340
Водород	0,0899	Окись углерода	1,250
Гелий	0,178	Пропан	2,010
Гексафторид серы	6,602	Сероводород	1,539
Двуокись серы	2,927	Хлор	3,214
Двуокись углерода	1,977	Этан	1,357
Закись азота	1,978	Этилен	1,260

венно зависит от разности плотностей разделенных компонентов и газа-носителя, поэтому надлежащим выбором последнего можно добиться некоторого увеличения чувствительности обнаружения. Сигналы наибольшей величины получаются в том случае, когда в качестве газа-носителя используют гексафторид серы [64].

Детектор по плотности компании «Gow-Mac». Основной частью этого детектора является металлический параллелепипед с просверленными в нем несколькими каналами. В два из этих каналов вмонтированы чувствительные элементы, включенные в электрическую цепь как два плеча мостика Уитстона. Разбаланс мостика наступает при изменении распределения газового потока по каналам. Упрощенная схема детекто-

ра приведена на рис. 28. Чистый газ-носитель поступает в него в точке *a*, а газовый поток из хроматографической колонки — в точке *г*. Если в точке *г* в детектор поступает чистый газ-носитель, то в точке *a* поток газа-носителя делится точно пополам между каналами *ab* и *av* и затем в точке *д* выходит в атмосферу.

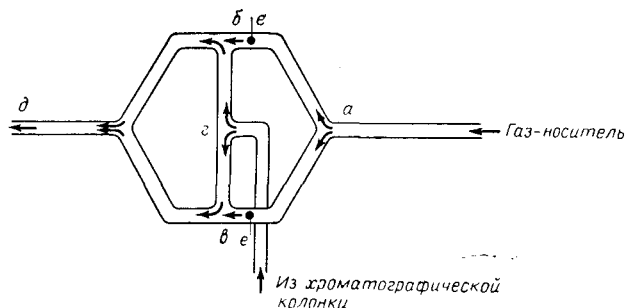


Рис. 28. Схема распределения газового потока в детекторе по плотности.

Если же из колонки выходит газ, удельный вес которого больше удельного веса газа-носителя, и этот газ в потоке газа-носителя поступает в детектор в точке *г*, где скорость потока по крайней мере на 25 мл/с меньше скорости потока в точке *a*, то равновесное распределение потока по каналам *ab* и *av* нарушается. Дело в том, что в вертикальном канале *bv* образуется градиент плотности газа и из-за этого в точке *в* из этого канала выходит больше газа, чем из точки *б*. Это вызывает соответствующее увеличение потока в канале *ab* и уменьшение в канале *av*. Именно это перераспределение потоков обнаруживается датчиками *e* (чувствительный элемент) и служит основой для выработки сигнала детектора.

В продаже имеются детекторы по плотности, в которых чувствительными элементами являются нагреваемые нити или термисторы, причем детекторы с термисторами более чувствительны. На рис. 29 приведена схема электрической цепи хроматографа для анализа газов с детектором по плотности на термисторах. В ней не предус-

мотрено непрерывное изменение тока в мостике, но можно по выбору установить одно из четырех значений тока: 2,5; 3,0; 3,4 и 4,0 мА. Питание цепи осуществляется от сухой батареи с э.д.с. 18 В; выбранную величину тока

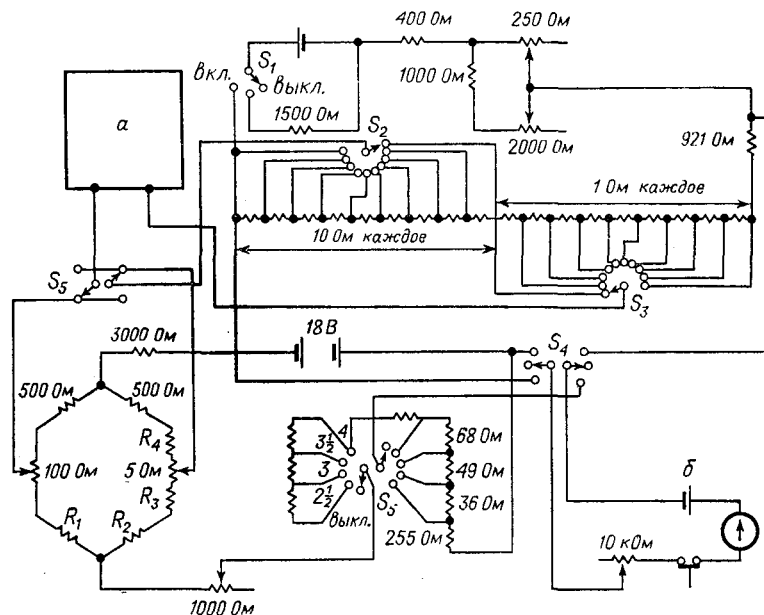


Рис. 29. Схема электрической цепи хроматографа с детектором по плотности на термисторах.

a — потенциометрический самописец со шкалой 0–3 мВ; *б* — стандартный элемент; *R*₁, *R*₂ — термисторы; *R*₃, *R*₄ — балансирующие сопротивления по 50 Ом каждое; *S*₁–*S*₅ — переключатели.

стандартизуют путем компенсации этим током разности потенциалов на сопротивлении, соединенном со стандартным элементом Вестона. Предусмотрено также ограничение слишком больших сигналов детектора.

Последовательно с мостиком включено большое балластное сопротивление, поэтому при любом из четырех возможных токов мостик работает, по сути дела, в режиме постоянного тока. Благодаря этому чувствительность детектора выше, поскольку термисторы имеют отрица-

тельные температурные коэффициенты сопротивления. Сопротивление термистора, который охлаждается увеличившимся потоком газа, возрастает. Это приводит к уменьшению тока в термисторе, а следовательно, и к его еще большему охлаждению; во втором термисторе детектора все происходит противоположным образом.

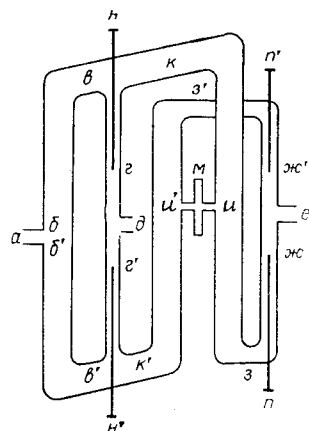


Рис. 30. Детектор по плотности конструкции Мартина [48].

Весы Мартина. В этом детекторе, так же как и в предыдущей модели, производится сравнение плотностей газа, выходящего из колонки, и чистого газа-носителя. Схематически этот детектор показан на рис. 30. Во входные отверстия детектора *а* и *е* направляют потоки чистого газа-носителя и регулируют положение компенсационных стержней *н, н'* так, чтобы перепад давлений между точками *и* и *и'*, расположенными по обе стороны анемометра *м*, был равен нулю. При этом поток газа-носителя, поступающий через отверстие *е*, делится поровну между трубками *ж* и *ж'*, так что потоки, текущие мимо точек *и* и *и'*, одинаковы. В точке *д* эти потоки соединяются. Поток газа-носителя из хроматографической колонки, поступающий в детектор через отверстие *а*, также делится поровну между трубками *б* и *б'*, причем обе эти части соединяются также в точке *д*. Если в точке *а* в детектор поступает газ, плотность которого выше плотности газа-носителя, то плотность газа в трубке *б'* окажется выше плотности газа в трубке *б*. В результате между точками *в* и *в'* появляется перепад давлений, а это в свою очередь приводит к тому, что потоки в трубках *ж* и *ж'* становятся неодинаковыми. В данном примере большим окажется поток в трубке *ж*, а следовательно, и поток, текущий мимо точки *и'*. В результате возникнет поток через анемометр *м*.

В этом детекторе, так же как и в детекторе фирмы «Gow-Mac», через чувствительный датчик течет лишь поток газа-носителя, величина сигнала детектора пропорциональна плотности, а следовательно, и молекулярно-му весу разделенных компонентов смеси.

ПЛАМЕННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Пламенный детектор с термопарой

Этот детектор, известный так же как детектор по теплоте сгорания, разработал Скотт [66, 67]. Схематически он приведен на рис. 31. Преимущество его в том, что как сам детектор, так и требующуюся для его работы электрическую цепь очень просто изготовить. Водород (применяемый в качестве газа-носителя или как вспомогательный газ, вводимый в поток), выходящий из колонки, сжигается в камере детектора. Пламя регулируют так, чтобы оно оканчивалось как раз перед элементом термопары, имеющим форму небольшого шарика диаметром ~1,5 мм и изготовленным из сплава железа и константана или из сплава платины, иридия, палладия и золота. Весь прибор необходимо тщательно защищать от сквозняка.

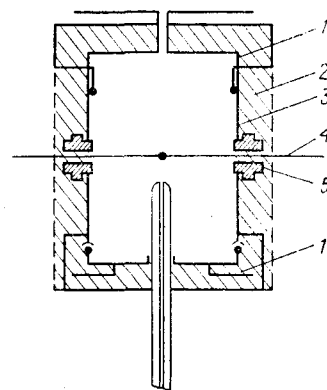


Рис. 31. Пламенный детектор с термопарой [67].

1 — крышка; 2 — асбестовая вата; 3 — металлический корпус; 4 — выводящие термопары; 5 — изолирующие втулки.

Рекомендуется также предотвращать утечки в газопроводящей системе, поскольку стабильность нулевой линии регистрирующей системы детектора очень сильно зависит от постоянства поступающего в детектор газового потока. Чтобы обеспечить достаточную чувствительность детектора, следует избегать вибраций шарика термопары. Для полного сгорания всех поступающих из колонки органических соединений в детекторе необходимо подавать поток кислорода или воздуха. Пламя в детекторе можно

поджигать вручную или при помощи электрического устройства, причем при ручном поджигании нужно стараться не повредить термопару.

Применяют этот детектор следующим образом. Потенциометром R_3 (рис. 32) устанавливают нужную чув-

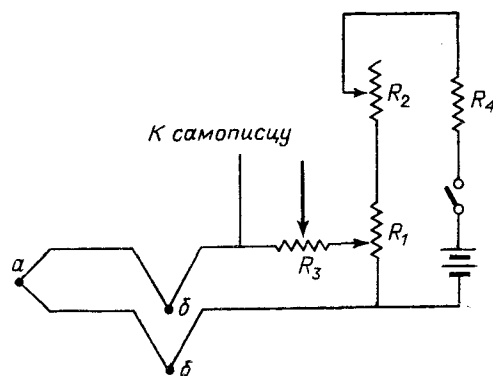


Рис. 32. Схема электрической цепи хроматографа с пламенным детектором [67].

R_1 — 50 Ом; R_2 — 250 Ом; R_3 — 50 Ом; R_4 — 500 Ом; а — горячий спай; б — холодный спай.

ствительность регистрирующего устройства. Затем направляют в детектор поток газа-носителя, поджигают пламя и прогревают детектор до стационарной температуры. После этого потенциометрами R_1 и R_2 устанавливают подходящее положение нулевой линии регистрирующего устройства. Затем в хроматографическую колонку вводят анализируемую пробу. По мере выхода из колонки разделенные газообразные органические компоненты пробы сгорают в пламени детектора, в результате чего пламя удлиняется и охватывает шарик термопары. Происходящее при этом изменение температуры шарика зависит от теплоты сгорания компонентов. Изменение температуры приводит к прохождению электрического тока через потенциометр R_3 . Часть этого тока регистрируется на ленте самописца.

По чувствительности пламенный детектор с термопарой сравним с хорошим катарометром, хотя, разумеется,

он нечувствителен к постоянным газам. Учитывая это, в пламенный детектор можно направлять газовый поток только после прохождения им катарометра.

В описанном выше варианте детектора водород применяют в качестве газа-носителя. Однако это не всегда удобно, и в модифицированном варианте этого детектора, разработанном Виртом [68], в качестве газа-носителя применяют азот, а водород подмешивают в газовый поток, выходящий из колонки. При этом необходимо тщательно контролировать соотношение в потоке азота и водорода (примерно 1:2). В качестве газа-носителя применяли также и окись углерода [69], преимущество которой в том, что газовый поток после детектирования не является коррозионно-активным даже в тех случаях, когда компоненты пробы содержат галогены.

При больших концентрациях в газовом потоке галогенсодержащих соединений пламя может погаснуть. Компоненты образца, которые не горят или горят с трудом, а также двуокись углерода, водяной пар и постоянные газы дают при использовании пламенного детектора небольшой, иногда отрицательный сигнал. Основным применением этого детектора является определение газообразных углеводородов, когда они являются основными компонентами анализируемой смеси.

Пламенно-эмиссионный детектор

Поток газа-носителя, обычно азота, выходящий из колонки, смешивается в этом детекторе в постоянной пропорции с горючим газом. Выходя из широкой трубки из нержавеющей стали, расположенной в небольшой камере детектора, смесь горит. Для поддержания горения в камеру снизу поддувается воздух, который рассеивается, проходя сквозь слой фарфоровых шариков. При помощи металлического рефлектора и линзы свет, излучаемый пламенем, фокусируется на фотоэлемент с запирающим слоем. Устройство такого детектора конструкции Гранта приведено на рис. 33.

Излучение пламени изменяется с изменением содержания углерода в потоке газа-носителя, и детектор, таким образом, реагирует на присутствие в потоке из колонки органических соединений. Этот детектор может

работать с малым фоновым излучением, однако линейность его характеристики возрастает с увеличением фонового излучения. По этой причине в качестве горючего газа при использовании этого детектора рекомендуется каменноугольный газ, а не чистый водород. Для получе-

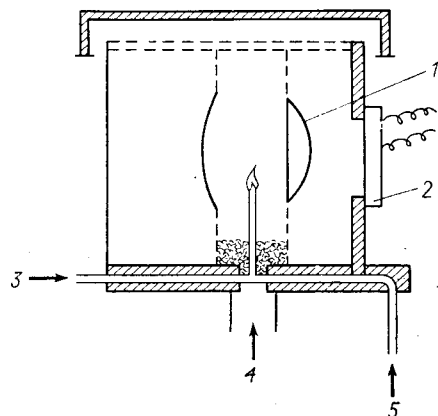


Рис. 33. Пламенно-эмиссионный детектор [50].

1 — линза; 2 — фотоэлемент; 3 — каменноугольный газ; 4 — воздух; 5 — из колонки.

ния достаточного фона при использовании светильного газа к нему необходимо добавлять небольшие количества органических соединений, таких, как бензол.

Пламенно-эмиссионный детектор нечувствителен к постоянным газам. Величина сигнала, обусловленного *n*-парафинами, возрастает с увеличением углеродного числа соединения, но мала по сравнению с величиной сигнала, обусловленного ароматическими углеводородами. Таким образом, этот детектор обнаруживает селективность по отношению к этому классу органических соединений.

Описанный выше детектор был сконструирован в 1958 г., однако он, по-видимому, так и не нашел широкого применения. Его мало применяют в анализе газов, и поэтому он не был рассмотрен в первом издании данной

книги; во второе издание он включен лишь потому, что является предшественником более важного пламенно-фотометрического детектора.

Пламенно-фотометрический детектор

Включение монохроматора или узкополосных оптических фильтров в конструкцию пламенно-эмиссионного детектора превращает этот детектор в пламенно-фотомет-

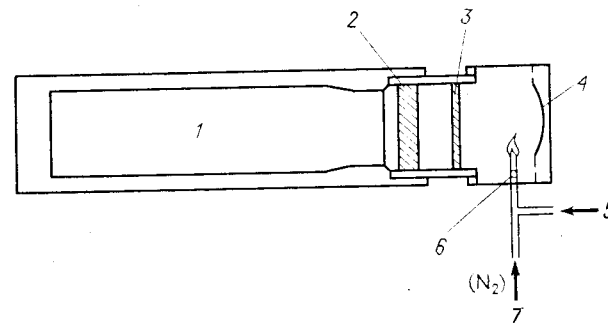


Рис. 34. Пламенно-фотометрический детектор [71].

1 — фотоумножитель; 2 — оптический фильтр; 3 — стеклянное окошко; 4 — зеркало; 5 — подача кислорода; 6 — подача водорода; 7 — газовый поток из колонки.

рический детектор. Подобный метод спектрального анализа пламени хорошо разработан для анализа неорганических соединений. Крайдер [70], а также Броуди и Ченей [71] положили этот метод в основу нового детектора, чувствительного к сернистым соединениям в концентрациях порядка миллионных долей и к соединениям трехвалентного фосфора еще меньших концентраций. Этот новый детектор нашел широкое применение при определении следовых количеств фосфорсодержащих пестицидов в остатках животного и растительного происхождения. Весьма важно его применение для измерения степени загрязненности атмосферы двуокисью серы, а также в анализах газообразных смесей, содержащих небольшие количества сернистых соединений.

Детектор, приведенный на рис. 34, применяют обычно в тех случаях, когда в качестве газа-носителя для хрома-

тографического разделения используют азот; при этом к потоку газа из колонки подмешивают воздух или кислород для поддержания водородного пламени в детекторе. Сернистые соединения, выходящие из колонки, сгорают в этом пламени с образованием двуокиси серы. В некоторой степени при этом может происходить также и образование трехокиси серы, но в столь малых количествах, что они, по-видимому, не влияют на работу детектора. Двуокись серы дает голубое свечение наружной более холодной части пламени, которое имеет спектральный диапазон 300—425 нм. Измерения ведут в области 394 ± 5 нм, где излучение пламени почти специфично на серу. Этот детектор чувствителен к концентрациям серы порядка миллиардных долей и имеет квадратичную характеристику в обычной шкале и прямолинейную в логарифмической. Калибровочный график для сероводорода, как и следовало ожидать, близок к соответствующему графику для двуокиси серы. Алифатические тиолы дают сигналы несколько меньшей величины. Крайдеру и Слейтеру [72] удалось увеличить чувствительность подобного детектора на серу путем использования фоновой люминесценции двуокиси серы, что позволяет работать на участке характеристики, соответствующей большей чувствительности детектора.

Встроив коллекторный электрод в камеру пламенно-фотометрического детектора, его можно одновременно использовать и как пламенно-ионизационный детектор. Такой составной детектор работает как два отдельных детектора и дает два выходных сигнала, из которых один обусловлен присутствием сернистых соединений (пламенно-фотометрическое детектирование), а другой — органических соединений (пламенно-ионизационное детектирование). Подобные детекторы применяют для измерения степени загрязненности атмосферы [73].

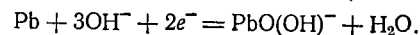
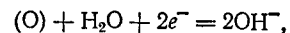
Пламенные детекторы других типов

Пламенные детекторы еще двух типов — пламенно-ионизационный детектор и щелочной пламенно-ионизационный детектор — описаны в следующей главе, которая посвящена ионизационным детекторам.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ

Ячейка Херша

Простой вариант ячейки Херша можно использовать в качестве чувствительного и специфичного детектора на кислород. Основные элементы этой ячейки [74, 75] — электрод из каустической соды на пористой диафрагме и катод в виде спирали или сетки из металлического серебра. Анодом служит свинцовый стержень. На катоде происходит восстановление кислорода и возникает электрический ток:



Считают, что преимуществами этого детектора являются линейность характеристики (для кислорода) с точностью до 1%, возможность последовательного анализа на одном и том же детекторе нескольких газовых потоков и несколько меньшие требования к хроматографическому разделению. Так, для определения кислорода в присутствии аргона можно проводить разделение на молекулярных ситах при комнатной температуре.

Кулонометрические детекторы

Такой детектор состоит из двух блоков — печи для проведения пиролиза и устройства для проведения титрования. В первом детекторе этого типа, разработанном Либерти и Картони [76], весь углерод, содержащийся в анализируемом материале, превращается в двуокись углерода в печи для пиролиза, которую помещают сразу за хроматографической колонкой. Образующаяся двуокись углерода переносится потоком газа-носителя в устройство для кулонометрического титрования, а электрический ток кулонометра служит сигналом детектора. Коулсон и Кавана [77] описали селективные детекторы для определения хлорсодержащих соединений, а Адамс с сотр. [78] — для определения серусодержащих соединений.

На рис. 35 приведена блок-схема газового хроматографа с микрокулонометрическим детектором. Эту систему [79] применяют для определения хлора в органических материалах. В блоке для пиролиза этой системы

образуется хлористый водород (а также бромистый и иодистый водород, если в смеси присутствуют бром- и иодсодержащие соединения), а затем хлорид-, бромид- или иодид-ионы титруются электрически генерируемыми ионами серебра. В детекторе для обнаружения серы сера

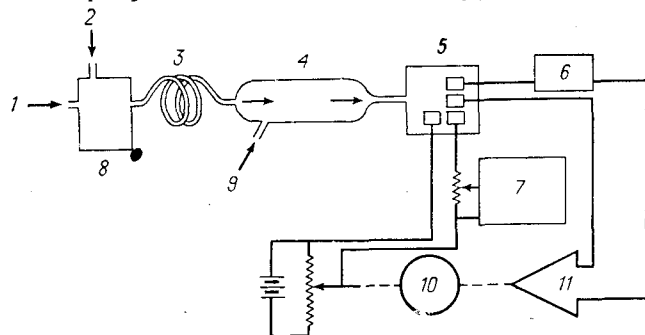


Рис. 35. Микрокулонометрический детектор [79].

1 — образец; 2 — ввод азота; 3 — колонка; 4 — камера для сжигания, 800 °С; 5 — ячейка для титрования; 6 — напряжение смещения; 7 — самописец; 8 — система для ввода образца; 9 — ввод кислорода; 10 — мотор; 11 — усилитель.

и сернистые соединения превращаются путем пиролиза в двуокись серы, которая затем иодометрически титруется электрически генерируемым иодом.

Детекторы этого типа не очень чувствительны, но обладают тем преимуществом, что при их использовании содержание хлора, серы и т. д. можно непосредственно вычислить по закону Фарадея; количество титруемого материала (W , г) выражается формулой

$$W = \frac{I \cdot t \cdot W_{\text{eq}} \cdot 10^6}{96500},$$

где I — сила тока, генерирующего титрант (А), t — время (с), W_{eq} — весовой эквивалент.

Кулонометрический детектор* для селективного определения азотистых соединений описал Мартин [80].

* Высокочувствительный микрокулонометрический детектор предложили Кричмер С. И. и Степаненко В. Е., авт. свид. СССР 177152, Бюлл. изобрет. № 24 (1966). — Прим. ред.

Детектор по электролитической проводимости

Детектор этого типа сконструировал Коулсон [81], стремясь повысить чувствительность детектирования. Его схема приведена на рис. 36. Работает такой детектор следующим образом. Жидкость — обычно, но не обязательно деионизованная вода — поглощает хлористый водород, двуокись серы или аммиак, образуя слабый электролит. Электропроводность электролита измеряется при помощи двух платиновых электродов и регистрируется обычным самописцем. Помимо того что этот детектор более чувствителен по сравнению с микрокулонометрическим, он дешевле и проще в обращении. При той же селективности он чувствителен к галогенам, сере и азоту и нечувствителен к углероду, водороду и кислороду, содержащимся в органических материалах.

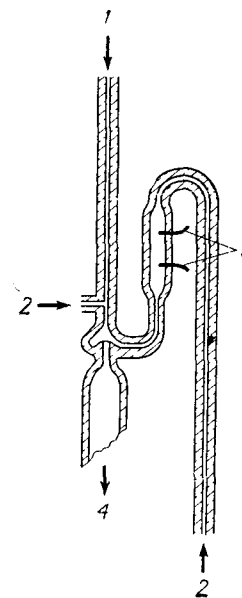


Рис. 36. Детектор по проводимости [79].

1 — ввод газа; 2 — ввод жидкости; 3 — электроды; 4 — вывод газа и жидкости.

Реакционный кулонометр

В детекторе, сконструированном Бертоном и сотр. [82], газ, выходящий из хроматографической колонки, смешивается с другим газом, содержащим электролитически генерируемый кислород. Образующаяся смесь поступает в реактор, где сгорает содержащийся в ней пар органических соединений. Продукты сгорания поступают в ячейку, чувствительную к кислороду. Посредством отрицательной обратной связи и усилителя электрический выходной сигнал этой ячейки подается на электролитический генератор кислорода. Генератор вырабатывает кислород до тех пор, пока не сгорят все присутствующие в смеси органические соединения. Количество вырабаты-

ваемого кислорода является, таким образом, мерой количества сжигаемых органических соединений. Этот детектор известен также под названием *кулометр с сжиганием*. Его схема приведена на рис. 37.

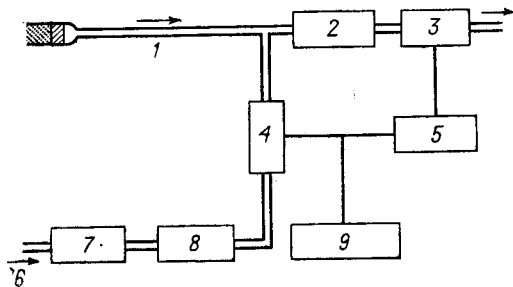


Рис. 37. Реакционный кулометр [82].

1 — ввод первичного газа-носителя; 2 — реактор; 3 — ячейка; 4 — генератор кислорода; 5 — усилитель; 6 — ввод вторичного газа-носителя; 7 — сатуратор; 8 — измеритель содержания водорода; 9 — интегратор-самописец.

В другом варианте этого детектора, известного под названием *кулометра с гидрированием*, используется тот же принцип, но вместо кислорода применяют водород [83]. Он чувствителен только к восстанавливающимся соединениям, таким, как ненасыщенные соединения углерода.

ГЛАВА 5

Детекторы

(продолжение)

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ

Действие ионизационных детекторов основано на явлении электрической проводимости газов. В нормальных условиях газы не проводят электричество, но если под влиянием какого-либо источника энергии ионизовать газ, он становится проводником электричества. Обычно в качестве таких источников энергии используют водородное пламя или радиоактивные изотопы, такие, как стронций-90.

Детекторы этого типа гораздо чувствительнее большинства катарометров и детекторов по плотности, благодаря чему с их помощью можно обнаруживать компоненты очень малых проб*. Необходимость в столь чувствительных детекторах возникла в связи с появлением капиллярных колонок, о которых говорил Мартин [38] на Международном симпозиуме еще в 1956 г. Комбинация

* Методы аналитической реакционной газовой хроматографии позволяют существенно повысить чувствительность определения. Предложенный Марином с сотрудниками метод химического умножения [Martin A. J. P., Scott R. P. W., Wilkins T., Chromatographia, 2, № 3, 85 (1969)] позволяет путем использования соответствующих химических реакций увеличивать число анализируемых молекул. Так, пропускание двуокиси углерода при высокой температуре последовательно через реакторы, заполненные активированным углем и окисью меди, приводит к увеличению вдвое концентрации молекул двуокиси углерода. Повторение этого процесса позволяет повысить в четыре раза исходную концентрацию двуокиси углерода и, следовательно, чувствительность ее определения. Описаны и практически применяют методы повышения чувствительности, основанные на превращении недетектируемых (по отношению к данному детектору) соединений в детектируемые. Так, окись углерода каталитическим гидрированием переводят в метан, который хорошо детектируется высокочувствительным детектором. Двуокись углерода можно также определять при помощи пламенно-ионизационного детектора в форме бутилового спирта, который образуется в результате пропускания ее через реактор с бутилатом натрия [Sakharov V. M., Beskova A. M., Butusova A. M., J. Chromatog., 69, 71 (1972)]. —Прим. ред.

чувствительного детектора и капиллярной колонки позволила значительно повысить эффективность хроматографических разделений многих типов. Как правило, ионизационные детекторы более селективны, чем большинство из описанных выше детекторов, и некоторые из них можно применять в анализе газов. Первым из детекторов этого типа в литературе был описан детектор по сечению ионизации [49], известный также как β -ионизационный детектор. Соответствующий принцип детектирования предложили Помпео и Отвос [84], а конструкция детектора была доложена на симпозиуме 1956 г.

Лавелок [85] заметил, что при низкой плотности ионов в ионизационной камере детектора электрический ток в камере, индуцируемый внешним электрическим полем, растет с ростом напряженности поля не беспречно, а до некоторого определенного значения, при котором на электрод попадают все ионы, генерируемые в камере. Это значение тока называют *током насыщения* или *стационарным током ячейки*. Напряженность электрического поля, при которой наступает насыщение, зависит от природы газа в камере и от степени ионизации этого газа, т. е. плотности ионов в ней. При гораздо более высоких значениях напряженности поля происходит дальнейшее увеличение тока; оно обусловлено разными факторами, из которых наиболее важный — ионизация газа под действием внешнего поля. Диапазон разности потенциалов, в котором наблюдается ток насыщения, уменьшается с увеличением плотности ионов в камере.

В продолжение анализа в ионизационной камере поддерживают напряженность электрического поля, при которой имеет место ток насыщения. Если при этом из хроматографической колонки в камеру поступает компонент анализируемой пробы, то плотность ионов в камере возрастает, что приводит к изменению текущего через нее электрического тока.

При атмосферном давлении в камере и при низкой плотности ионов потери ионов могут происходить либо за счет сбора ионов на электродах (ток насыщения), либо за счет их рекомбинации. В аргоне или азоте рекомбинация менее интенсивна, чем в воздухе. Еще один эффект, возникающий в некоторых ионизационных

детекторах, связан с образованием пространственного заряда вокруг катода, который приводит к интенсивной рекомбинации ионов даже в аргоне, если затруднен сбор ионов на электродах. Эффекты, связанные с рекомбинацией ионов и образованием пространственного заряда, можно значительно ослабить, применяя камеру небольшого объема и высокие напряженности электрического поля. Однако при слишком высокой напряженности поля может происходить самопроизвольная ионизация газа.

Преимущество ионизационных детекторов в том, что нет необходимости точно контролировать их температуру и скорость потока газа-носителя, как в случае катарометра или детекторов по плотности. Однако эти детекторы очень чувствительны к случайным загрязнениям газаносителя. По этой причине рекомендуется очищать газ-носитель, пропуская его через ловушку, установленную перед хроматографом. Ловушку эту следует заполнить таблетками молекулярного сита, а при высокочувствительных анализах и определении следов — погрузить в жидкий азот. Последнее не обязательно для большинства анализов газов, но установить ловушку, работающую при комнатной температуре, всегда имеет смысл.

Еще один недостаток ионизационных детекторов заключается в том, что даже для простейшего из них требуется относительно дорогое усилительное устройство. По этой причине большинство таких детекторов применяют с газовыми хроматографами заводского изготовления в противоположность катарометрам, которые широко применяют и с самодельными хроматографами.

Детектор по сечению ионизации

Описанный выше детектор не нашел столь широкого применения, как разработанный позже на его основе аргонный детектор. Несмотря на то что аргонный детектор гораздо чувствительнее, детектор по сечению ионизации более универсален. Он, например, работает с любым газом-носителем, способен обнаруживать все газы, имеет линейную характеристику в широком диапазоне концентраций и его сигнал можно вычислить по данным эффективного сечения ионизации (при использовании гелия или чаще аргона некоторые трудности могут вызвать иониза-

Лавелок и сотр. [87] описали микродетектор по сечению ионизации, в котором объем камеры может быть

менее 0,1 мл. В качестве источника ионизации в этом случае используют тритий; большой период полураспада, безопасность и удобство в обращении перевешивают недостатки, связанные с возможными потерями трития при работе в критических условиях. Этот детектор гораздо чувствительнее его макроаналога, но ни один из них не чувствителен к компонентам при низких концентрациях.

Детекторы по сечению ионизации применяют главным образом при анализе газов — определении постоянных газов, являющихся основными компонентами анализируемых смесей.

Аргоновый ионизационный детектор

Аргоновый ионизационный детектор, или, как его часто называют, аргоновую ячейку, впервые описал Лавелок [40, 88, 89]. Как правило, этот детектор очень чувствителен к органическим материалам, однако он нечувствителен к низшим углеводородам и постоянным газам. Его иногда применяют при анализе газов, и по этой причине он рассмотрен в данной главе.

В нормальных рабочих условиях аргон, являющийся газом-носителем, подвергают действию ионизирующего излучения от подходящего источника. В качестве таких источников применяют радий-D, родон-226, стронций-90, прометий-147 и тритий. В результате ионизации образуются положительные ионы и свободные электроны. Под действием внешнего электрического поля возникает небольшой ток свободных электронов — стационарный ток ячейки. Кроме этого, некоторая часть молекул аргона возбуждается излучением и образуются метастабильные, но неионизованные атомы. Эти атомы быстро возвращаются в стабильное состояние, испуская при этом ультрафиолетовое излучение. В аргоновом детекторе используют электрическое поле высокой напряженности, при котором процесс образования метастабильных атомов идет значительно интенсивнее процесса обычной ионизации. Это и лежит в основе работы данного детектора.

Энергия, излучаемая возбужденными атомами аргона, достаточна для ионизации молекул компонентов анализируемой пробы, поступающих в камеру детектора. Образующиеся дополнительные ионы собираются на ано-

де, вызывая увеличение тока ячейки, которое и является сигналом детектора. Для работающего таким образом аргонного ионизационного детектора характерно большое отношение сигнал/шум, и, кроме того, дополнительный электрический ток имеет то же направление, что и стационарный ток ячейки.

Потенциал возбуждения метастабильного аргона равен 11,7 эВ, и в камере с аргонном будут ионизоваться лишь молекулы с меньшим потенциалом ионизации. Как видно из табл. 8, лишь немногие газы попадают в эту категорию, но, по-видимому, как раз определение этих газов и является практически важным.

Таблица 8
ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ [90]

Газ	Потенциал ионизации, эВ	Газ	Потенциал ионизации, эВ
Ацетилен	11,6	Сероводород	10,4
Аммиак	11,2	Метан	14,5
Оксид углерода	14,1	Кислород	14,1
Двуокись углерода	14,4	Азот	15,5
Хлор	13,2	Оксид азота	9,5
Этан	12,8	3 оксид азота	12,9
Этилен	12,2	Двуокись азота	11,0
Водород	15,6	Сернистый газ	13,1
Хлористый водород	13,8		

Для предотвращения возникновения чрезмерно большого электрического тока в ионизационной камере (при поступлении в нее компонентов пробы) камера сконструирована так, чтобы в ней всегда возникал пространственный заряд, который способствует ограничению тока. Лавелок утверждает, что первичные электроны в детекторе образуют узкий пучок между источником ионизации и анодом. Поэтому чувствительный объем камеры заметно меньше ее полного объема. Используя эту особенность, Лавелок [91] сконструировал триодный аргонный ионизационный детектор, в котором имеется тре-

тый электрод, расположенный коаксиально по отношению к аноду. Этот электрод не мешает сбору на аноде электронов и отрицательных ионов — на нем собираются положительные ионы, которые вызывают обычно фоновый ток. Благодаря этому в аргоновом ионизационном триодном детекторе значительно понижается уровень шумов,

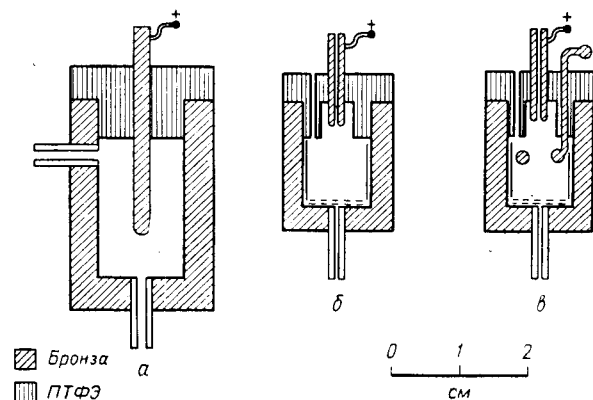


Рис. 39. Аргоновые ионизационные детекторы [91].
а — аргоновый детектор; б — аргоновый микродетектор; в — аргоновый триодный детектор.

обусловленных фоновым током. Сообщалось, что, кроме этого, триодный детектор чувствительнее обычного аргонового детектора.

Остаточный фоновый ток положительных ионов в триодном детекторе можно еще более понизить, введя в него четвертый электрод с положительным потенциалом между коллектором (т. е. третьим электродом) и анодом.

Чаще применяют аргоновый микродетектор. Анод в этом детекторе расположен в небольшом углублении или полости в конце камеры, а электрическое поле в камере модифицировано так, что эффективный объем ячейки получается гораздо меньше, чем в обычном детекторе. Детектор этой конструкции был разработан для капиллярных колонок. Схемы такого детектора, а также обычного аргонового и аргонового триодного детекторов приведены на рис. 39.

Предпринимались попытки (например, Галвеем [92]) использовать аргоновую ячейку для определения постоянных газов, но в этих случаях принцип работы ячейки явно отличается от принципа работы описанных выше аргонового ионизационного детектора и детектора по сечению ионизации.

Шахин и Липский [93] описали детектор кольцеобразной конструкции, в котором более эффективно используется аномальный отклик аргоновой ячейки на постоянные газы. Этот детектор, приведенный на рис. 40, имеет очень небольшой внутренний объем; для его работы требуются разность потенциалов всего 1—2 В и тритий в качестве источника ионизации.

При использовании водорода или азота в качестве газа-носителя и при несколько более высоких разностях потенциалов сигнал этого детектора вполне определяется разностью между сечениями ионизации образца и газа-носителя. При использовании аргона в качестве газа-носителя и разности потенциалов не более 2В в камере детектора при введении постоянных газов наблюдается повышенная ионизация. Это явление, по-видимому, характерно для ионизационных камер с коаксиальными или плоскими близко расположенными электродами.

Так же как и детектор по сечению ионизации, аргоновый детектор относительно нечувствителен к изменениям скорости потока газа-носителя и температуры. Величина сигнала этого детектора зависит от массы разделенных компонентов пробы. Используя аргоновую микроячейку и капиллярную колонку, Ройахей и сотр. [94] экспериментально продемонстрировали эту зависимость

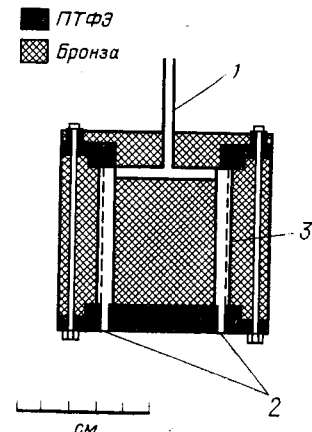


Рис. 40. Аргоновый детектор с кольцевой камерой [93].

1 — входная трубка; 2 — выходные отверстия; 3 — фольга с тритием.

для большого числа разнообразных углеводородов.

Аргоновый ионизационный детектор неприменим для определения соединений, обладающих большим сечением захвата электронов, которое характерно для галогенсодержащих соединений. Другие ограничения для этого детектора связаны с потерей его чувствительности при попадании в ионизационную камеру больших количеств воды или воздуха.

Определение следовых количеств постоянных газов.

Обычный вариант аргонового ионизационного детектора неприменим для определений следовых количеств постоянных газов, так же как и многих других газообразных соединений. Однако были разработаны методы определения небольших количеств газов малых концентраций с применением (но необычным способом) детектора по сечению ионизации или аргонового детектора. В литературе было описано три таких метода, каждый из которых имеет общее применение в анализе постоянных газов. Эти методы называют обычно следующим образом:

1) метод с использованием гелиевого ионизационного детектора;

2) метод с использованием «загрязненного аргона»;

3) метод с детектором по подвижности электронов.

Ниже будут рассмотрены эти методы.

1) *Метод с использованием гелиевого ионизационного детектора.* Аргон не единственный газ, атомы которого можно перевести в метастабильное состояние действием ионизирующего излучения. Это свойство проявляют все инертные, или благородные, газы. Для криптона и ксенона потенциалы перехода в метастабильное состояние так низки, что их невозможно использовать в детекторе, в то время как остальные газы — гелий и неон — имеют настолько высокие потенциалы, что их метастабильные атомы образуются с трудом. Объясняется это тем, что присутствующие в этих газах примеси гораздо быстрее ионизируются путем столкновений с метастабильными атомами, чем образуются сами метастабильные атомы. Для того чтобы обеспечить достаточную плотность метастабильных атомов гелия или неона, используемых в качестве газов-носителей, эти газы должны быть очень чисты-

ми. На практике используют только гелий, имеющий потенциал возбуждения 19,8 эВ.

Если в качестве газа-носителя применяют обычный (т. е. с примесями) гелий, то введение в ионизационную камеру постоянного газа вызывает понижение плотности ионов в камере, а следовательно, и уменьшение тока детектора. Однако, как отмечал Вайзман [95], при повышении чистоты гелия возрастает стационарный ток ячейки, и в конце концов при определенной чистоте гелия ток детектора при введении пробы не понижается, а возрастает. Для нормальной работы гелиевого ионизационного детектора чистота гелия должна быть выше этого уровня. Если нет гелия нужной чистоты, то необходимо со всей тщательностью очищать обычный гелий.

Практически для такой очистки требуется система, состоящая из титановой печи при температуре 800—1000 °C для удаления кислорода и азота, печи с гопкалитовым стержнем при температуре 300 °C для удаления водорода и молекулярного сита при комнатной температуре для удаления водяных паров. При такой системе можно получить гелий с чистотой более 99,999%, который обеспечивает положительные хроматографические пики для всех постоянных газов.

Для работы с гелием аргоновые ионизационные детекторы обычно необходимо модифицировать, поскольку важно предотвратить обратную диффузию воздуха и водяного пара в ионизационную камеру. Попадание в камеру даже очень небольших количеств этих примесей вызывает тот же эффект, что и недостаточная чистота гелия.

Гелиевый детектор разработал Берри [18, 96]. Он чувствителен ко всем постоянным газам (за исключением, конечно, гелия) и способен обнаруживать газы в концентрациях до 50 млн^{-1} в полном объеме до 10 мкл.

2) *Метод с «загрязненным аргон».* В этом методе применяют аргоновый ионизационный детектор. Впервые его описали Виллис [97], а также Эллис и Форрест [98]. В соответствии с этим к аргону, применяемому в качестве газа-носителя, подмешивают «примесь» (например, этилен) из расчета несколько частей этилена на 10^8 ч. аргона. При столкновении молекул примесного углево-

дорода с метастабильными атомами аргона в ионизационной камере образуются ионы, движущиеся к аноду и создающие электрический ток в ячейке. Этим процессом характеризуется стационарное состояние ячейки.

Когда в ионизационную камеру поступают молекулы постоянного газа, скорость движения электронов снижается из-за столкновений с молекулами газа, а следовательно, уменьшается доля атомов аргона, возбужденных ионизирующим излучением. Это в свою очередь приводит к уменьшению числа ионизованных молекул этилена, т. е. к ослаблению тока в ячейке, которое и является откликом детектора на постоянный газ.

То же происходит в детекторе и при использовании в качестве газа-носителя гелия с введенной в него примесью из расчета несколько частей примеси на 10^8 ч. гелия. При замене аргона гелием наблюдается небольшое изменение чувствительности детектора; но в обоих случаях чувствительность этого метода гораздо ниже чувствительности метода с гелиевым ионизационным детектором.

3) *Метод с детектором по подвижности электронов.* Источником ионизации в обычном аргоновом детекторе является довольно активный β -излучатель стронций-90. Иногда его заменяют более слабым, например тритием. Активность трития настолько мала, что при надлежащих размерах ячейки в отсутствие электрического поля электроны от источника ионизации не будут достигать анода.

Высокий постоянный потенциал на аноде обычного аргонового детектора заменяют импульсами на 50—100 В. Длительность каждого импульса выбирают так, чтобы в присутствии только чистого газа-носителя (аргона) на анод попадало очень небольшое число электронов, т. е. чтобы стационарный ток детектора был очень малым. Когда в камеру поступают молекулы постоянного газа, скорость движения электронов уменьшается, в результате чего большее их число попадает на анод и, следовательно, возрастает ток детектора. Детектор, работающий на этом принципе, описал Лавелок [99]. При частоте импульсов 0,27 МГц детектор реагирует на все газы, за исключением благородных.

Характеристика детектора для таких двухатомных газов, как водород, кислород и азот, линейна для концентраций вплоть до 1%. Аргон является наилучшим для этого детектора газом-носителем, однако, если допустимо некоторое уменьшение чувствительности, его можно заменить гелием или азотом.

Электрозахватный детектор (рис. 41)

Этот детектор, описанный Лавелоком и Липским [100], известен также и под названием электроабсорбционного детектора. Было замечено, что рекомбинационные эффекты, происходящие в аргоновом ионизационном детекторе, особенно сильны, когда в анализируемой смеси имеются галогенсодержащие соединения. На основе этого наблюдения и был сконструирован электрозахватный детектор, особенно чувствительный к галогенсодержащим соединениям и другим соединениям, обладающим большим сродством к электрону.

В ионизационной камере в процессе захвата электронов компоненты газообразных смесей образуют отрицательно заряженные ионы. Отрицательные ионы быстрее, чем электроны, соединяются с положительными ионами, в результате чего заметно ослабляется стационарный ток детектора.

В качестве источников ионизации для электрозахватных детекторов применяют изотопы радий-D, стронций-90, но наилучшими источниками представляются тритий или никель-63. Излучение этих источников имеет небольшой радиус действия, и потому большая его часть поглощается в детекторе, благодаря чему не требуется дополнительного экранирования и опасность облучения

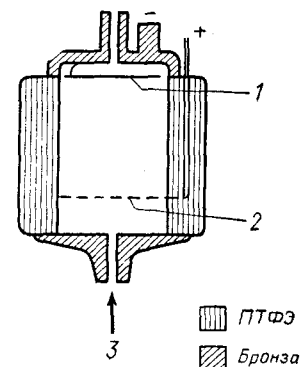


Рис. 41. Электрозахватный ионизационный детектор с параллельными электродами [Shandon Scientific Co. Ltd.].

1 — катод из фольги с тритием; 2 — регулируемый анод; 3 — ввод азота.

ничтожно мала в сравнении с тем, когда работают с радием-D или стронцием-90.

В качестве газа-носителя для этого детектора применяют аргон, однако автор работы [101] не рекомендует применять аргон из-за возможного образования в нем метастабильных атомов. Применяют и гелий, который, однако, также не рекомендуют в качестве газа-носителя, поскольку частые упругие столкновения молекул гелия с положительными и отрицательными ионами затрудняют рекомбинацию ионов. Наилучшим газом-носителем является азот, который свободен от указанных двух недостатков. Для получения максимальной чувствительности детектирования следует использовать чистый азот, особенно без примесей водяных паров.

При работе электронозахватного детектора вполне возможно появление больших ложных и аномальных сигналов. Поиски путей преодоления этих помех привели Лавелока к идее импульсного электронозахватного детектора [102], столь же простого и чувствительного, как и обычный детектор, но работающего без ложных и аномальных сигналов.

В отличие от других ионизационных детекторов в основе работы электронозахватного детектора лежит процесс поглощения электронов. Ток детектора пропорционален числу N электронов, достигающих анода за 1 с. Если c — концентрация молекул, поглощающих электроны, то

$$N = N_0 e^{-kcx},$$

где N_0 — стационарный ток ячейки (в отсутствие поглощающих молекул), k — сечение молекул по отношению к захвату электронов, x — константа [102]. Это уравнение, напоминающее уравнение Ламберта — Бера, можно получить, рассматривая захват электронов как процесс поглощения волнового излучения в диапазоне длин волн 0,7—7 нм.

К специальным применениям электронозахватного детектора относится обнаружение и определение свободных галогенов и галоидозамещенных углеводородов. Все свободные галогены обладают сильными коррозионными свойствами, поэтому при их анализе необходимо следить

за тем, чтобы не повредить ячейку и особенно радиоактивный источник. Детектор для работы с такими газами следует изготавливать из инертного материала, например ПТФЭ, а анод детектора — из коррозионно-устойчивого металла (например, никеля).

Фотоионизационный детектор

Разделенные компоненты анализируемой пробы ионизируются в этом детекторе [103] фотонами подходящей энергии. В качестве газа-носителя можно использовать гелий при атмосферном давлении, но при использовании других газов необходимо пониженное давление (менее 100 мм рт. ст.), обеспечиваемое обычным лабораторным водяным насосом.

Фотоионизационный детектор нечувствителен к постоянным газам, но очень удобен для определения ионизирующихся газов, присутствующих в качестве примесей в воздухе или любом другом неионизирующемся газе.

Пламенно-ионизационный детектор

Пламенно-ионизационный детектор [41, 104] наиболее простой из всех ионизационных детекторов, однако по чувствительности он не уступает аргоновому детектору. Ионы в этом детекторе образуются при сжигании органических компонентов анализируемой пробы в струе водорода. Газом-носителем для этого детектора может служить любой газ. Если это не водород, то к потоку газа из хроматографической колонки перед детектором подмешивают водород, в пламени которого сгорают органические компоненты пробы. Подают водород обычно со скоростью порядка 50 мл/мин.

Схема одного из вариантов такого детектора приведена на рис. 42 [105]. Сопло, по которому в камеру детектора поступает газовая смесь из колонки, служит, как правило, и катодом. Ионы, образующиеся при сгорании, притягиваются анодом (часто представляющим собой кусочек металлической сетки) с потенциалом в интервале 100—300 В относительно катода. Этот потенциал значительно ниже того, который требуется для аргонового ионизационного детектора.

Так же как и в пламенном детекторе с термопарой, пламя в рассматриваемом детекторе можно поджигать вручную или при помощи электрической цепи. Прежде чем регулировать усилительное устройство, необходимо

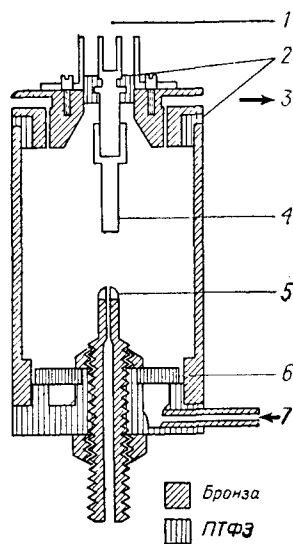


Рис. 42. Пламенно-ионизационный детектор [105].

1 — коаксиальное гнездо; 2 — изолирующие кольцевые прокладки из ПТФЭ; 3 — вывод воздуха; 4 — коллектор; 5 — сопло; 6 — пористый диск; 7 — ввод воздуха.

[107] сообщил, что такая система чувствительнее обычного детектора.

Так же как и в случае аргонового ионизационного детектора, в пламенно-ионизационный детектор можно ввести третий электрод с тем, чтобы детектор работал в режиме усиления переменного тока. Мидлхерст и Кеннетт [108] сообщали, что при модулировании тока триодного детектора переменным током его сигнал можно регистрировать без предварительного усиления. Рассмат-

ры. Важным, но не критическим является расстояние между катодом и анодом. Сообщалось, что величина сигнала (тока) детектора связана с молекулярной структурой органического материала и пропорциональна углеродному числу соединения — члена гомологического ряда.

Пламенно-ионизационный детектор нечувствителен к постоянным газам и водяному пару. Поэтому он очень эффективен для определений следовых количеств газообразных углеводородов в воздухе или в других неорганических газообразных смесях. Применяют этот детектор и для определения газообразных галогенов [106].

Шум на выходе этого детектора можно исключить, используя сравнительное водородное пламя. Мак-Вильям

ривались также возможные улучшения характеристик детектора при введении в него еще большего числа дополнительных электродов.

Термоионный детектор

Было замечено, что при введении в водородное пламя детектора определенных неорганических веществ, таких, как фосфор или хлор, процесс ионизации значительно усиливается в присутствии натрия [109]. Это наблюдение позволило создать термоионный детектор, имеющий повышенную чувствительность к фосфору, а также к некоторым галогенам. Механизм действия такого детектора заключается, по-видимому, в том, что продукты сгорания соединений, содержащих эти элементы, реагируют с установленным в детекторе зондом из соли натрия, в результате чего возрастает скорость высвобождения натрия с зонда. Образующийся пар возбуждается и ионизуется в пламени [110].

В термоионных детекторах первых конструкций соль натрия наносили на сетку из нержавеющей стали. Однако такие сетки постепенно теряют способность усиливать ионизацию в пламени, частично из-за разрушения осевшего на них слоя соли щелочного металла, частично вследствие изменения молекулярных свойств этого слоя [111]. Связанные с этим потери чувствительности затрудняют использование такого детектора. В детекторах более поздних конструкций газообразный водород пропускают сквозь наконечник из прессованной соли щелочного металла так, что пламя горит на поверхности этого наконечника.

Величина стационарного тока термоионного детектора примерно в 100 раз больше, чем в обычном пламенно-ионизационном детекторе, однако и уровень шумов в нем выше. Ионный ток детектора усиливается в присутствии фосфора и галогенов, что и обеспечивает повышенную чувствительность детектора к этим элементам. Реагирует детектор и на серосодержащие соединения, однако, как показали Дресслер и Янак [112], максимальный отклик детектора проявляется при этом в ослаблении тока, хотя, меняя стационарный ток, можно изменить знак сигнала на противоположный.

В качестве солей щелочных металлов для этого детектора сначала предлагали использовать сульфаты и хлориды натрия и калия, а также хлориды лития, рубидия и цезия. Кармен [110] сообщил, что детектор чувствителен к соединениям, содержащим хлор, бром и иод, и нечувствителен к соединениям фтора. Величина сигнала детектора на Cl, Br, I зависит от выбора сетки со щелочным металлом.

ДЕТЕКТОРЫ ПО РАДИОАКТИВНОСТИ

Для определения радиоактивных компонентов в потоке газа, выходящем из хроматографической колонки, применяют счетчики Гейгера и сцинтилляционные счетчики. Часто эти детекторы применяют в комбинации с некоторыми другими неdestructивными детекторами, такими, как катарометр [113]. Детекторы по радиоактивности не находят широкого применения в анализе газов, но они удобны в некоторых специальных случаях.

Необычный детектор по радиоактивности описали Гудзинович и Смит [114]. В этом детекторе в качестве источника радиоактивности используют клатратное соединение гидрохинона и радиоактивного изотопа криптона (^{85}Kr), которое под действием неорганических окислителей высвобождает радиоактивные атомы криптона, детектируемые затем счетчиком Гейгера. Этот детектор применяли для определения $1\text{--}20\text{ млн}^{-1}$ ($10^{-4}\text{--}2\cdot 10^{-3}\%$) фтора в воздухе. Упомянутое выше клатратное соединение ^{85}Kr обладает высокой чувствительностью по отношению к бром, двуокиси азота, хлору, OF_2 , NO_2F и NO_2Cl .

ГЛАВА 6

Оборудование для анализа газов

Для проведения количественных определений методом газовой хроматографии (ГХ) необходимо ввести известное количество анализируемого материала в правильно подобранную колонку и затем поочередно подавать разделенные компоненты в подходящий детектор. Три основные части любого газового хроматографа были рассмотрены выше. Чтобы завершить описание оборудования, необходимого для проведения газохроматографического анализа, следует рассмотреть способы введения, измерения и регулирования потока газа-носителя, поддержания определенной температуры выбранных колонки и детектора, а также способы регистрации и интерпретации сигналов детектора. Все эти вопросы рассмотрены в данной главе.

ПОДАЧА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

Чаще всего в качестве газа-носителя применяют аргон, азот и гелий, но в некоторых случаях и другие газы. Так, в методе анализа газов, разработанном Янаком [54], в интегральном детекторе применяют газопоглотительную бюретку и в качестве газа-носителя в этом случае используют двуокись углерода. В анализе с пламенно-ионизационным детектором применяют смесь водорода и азота, а в методе определения аргона [115] газом-носителем является кислород.

Как правило, любой из этих газов поступает в продажу в газовых баллонах под давлением до 170 атм. Почти во всех газохроматографических анализах необходим двухступенчатый регулятор давления, позволяющий снизить давление газа из баллона до рабочего уровня порядка нескольких десятых атмосферы выше нормального давления. Кроме этого, рекомендуется в газопро-

водной линии использовать игольчатый клапан, который обеспечивает постоянство газового потока.

Существует еще один способ ограничения потока газа в системе — включение в газопроводную линию капиллярных трубок. Этот способ успешно применяют для регулирования двух газовых потоков, требующихся для работы детектора по плотности.

Наиболее простой способ измерения газового потока — введение в линию измерителя потока, такого, как ротаметр. Его калибруют для определенного газа, а при использовании для других газов необходимо вводить поправки, связанные с иной плотностью этих газов. Эти измерители могут вызывать небольшие флуктуации давления и увеличивать тем самым общий уровень шумов.

Еще один измеритель потока, известный как измеритель с мыльной пленкой, приведен на рис. 43. Основной частью этого прибора является калиброванная бюретка, через которую проходит поток газа-носителя, и резервуар с мыльным раствором [116].

Скорость газового потока в бюретке (которую измеряют секундометром) равна скорости движения в ней мыльной пленки. Если секундометр не обеспечивает достаточной точности измерений, то, добавив в мыльный раствор карбонат натрия, пленку делают электропроводной и измеряют время при помощи электрической цепи [117].

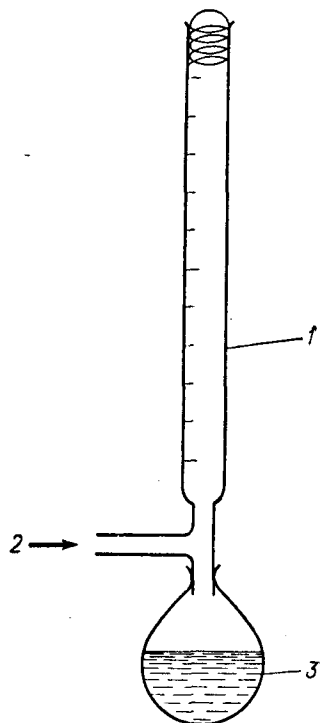


Рис. 43. Измеритель потока с мыльной пленкой.

1 — калиброванная бюретка; 2 — ввод газа; 3 — резиновая колба с мыльным раствором.

Перепад давлений на мыльной пленке очень мал, и на практике им всегда можно пренебречь. Чистый раствор мыла в настоящее время применяют редко, хотя название прибора осталось прежним. Вместо мыла можно использовать любое поверхностно-активное вещество. Наиболее распространенным является раствор 1:4 тилола в воде.

Совсем нетрудно изготовить измерители с мыльной пленкой для скоростей газового потока в интервале 1—500 мл/ч, хотя применяют их в основном для измерения потоков со скоростями в середине этого диапазона. В системе эти измерители помещают обычно в конце газопровода перед выходом газового потока в атмосферу. Делается это с тем, чтобы избежать нарушений в работе хроматографической колонки, а также исключить попадание воды в детектор.

Некоторые детекторы очень чувствительны к изменениям скорости газового потока. Примерами таких детекторов являются описанные выше пламенный детектор с термопарой и катарометры некоторых типов. Большинство исследований по изучению этой чувствительности было выполнено с катарометрами; пример зависимости отклика детектора от скорости потока газа-носителя приведен на рис. 44. Площадь хроматографического пика возрастает с уменьшением скорости потока. Наилучшие хроматографические пики наблюдаются обычно при малых скоростях потока газа-носителя. Приведенные на рис. 44 кривые были получены при определении сероводорода в воздухе [118], однако они типичны и для многих других анализов.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

В анализе газов точный контроль температуры гораздо важнее, чем во многих других случаях газовой хроматографии, поскольку многие разделения газообразных смесей проводят при комнатной или близкой к комнатной температурах. Довольно легко сконструировать термостат, который будет поддерживать в замкнутом объеме температуру 80 °C или более, но гораздо труднее в

течение длительного времени поддерживать температуру, в точности равную 30 °С.

Один из термостатов, применяемых в лаборатории авторов данной книги для регулирования температуры газового хроматографа с катарометром, представляет собой ящик с двойными стенками. Наружные стенки

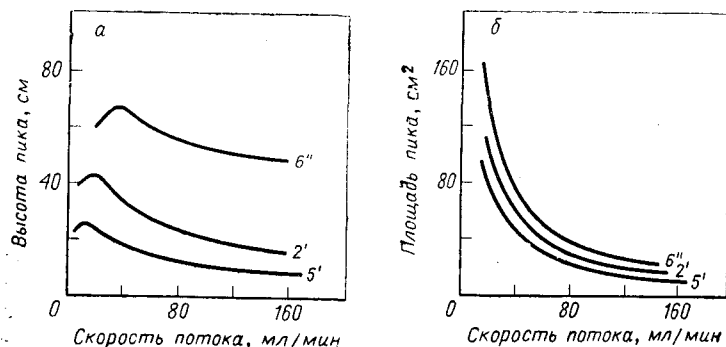


Рис. 44. Зависимость отклика детектора от скорости потока газа-носителя.

а — измерения высоты хроматографического пика; б — измерения площади хроматографического пика. Колонка: длина ~ 15 см, заполнена силикагелем. Детектор — катарометр. Газ-носитель — водород. Ток мостика 300 мА. Анализируемая смесь: 40% воздуха и 60% сероводорода.

ящика изнутри покрыты изолирующим слоем ударопрочного полистирола толщиной ~2,5 см. В пространстве между стенками циркулирует воздух, температура которого контролируется. Циркуляция обеспечивается небольшим вентилятором, установленным вне ящика за его задней стенкой. Чтобы обеспечить равномерный обдув внутренних стенок термостата нагретым воздухом, в пространстве между стенками устанавливают специальные перегородки. Нагревание воздуха осуществляется четырьмя ленточными нагревательными элементами мощностью 125 Вт каждый и рассчитанными на напряжение 240 В. Эти элементы устанавливают в воздушных трубопроводах под внутренним ящиком и соединяют между со-

бой последовательно-параллельно так, что их полная мощность равна 125 Вт при большой площади поверхности теплорассеяния. Кроме того, имеется специальный термостат, соединенный с вакуумным переключателем. В нагревательной цепи имеется также небольшой биметаллический переключатель, требующий ручного возврата в исходное положение и отрегулированный на температуру 35 °С.

Впоследствии этот термостат был усовершенствован. В частности, нагреватели, на этот раз из оголенной проволоки, были помещены в пространстве между внутренними и наружными стенками. При измерении температуры обычными методами флуктуаций температуры внутри термостата не наблюдалось.

В отличие от более известных примеров газожидкостной хроматографии в анализе газов повышенные температуры редко бывают необходимы. В случае необходимости работы при повышенных температурах можно использовать обычную паровую рубашку, масляную баню или печь с воздушным нагревом. В паровых рубашках, применяемых в анализе газов, используют такие жидкости, как ацетон (т. кип. 56,2 °С), метанол (т. кип. 64,7 °С), четыреххлористый углерод (т. кип. 76,8 °С; при использовании четыреххлористого углерода наблюдалось разъедание стенок алюминиевых колонок), этанол (т. кип. 78,4 °С), бензол (т. кип. 80,1 °С), вода (т. кип. 100 °С) и толуол (т. кип. 110,6 °С). Четыреххлористый углерод и бензол применять не рекомендуется.

В некоторых случаях имеет преимущества работа при пониженных температурах. Так, отделение кислорода от аргона на колонке с молекулярным ситом достигается при температуре -72 °С [119], неон можно отделить от гелия при температуре -78 °С [120], а смесь дейтерия и дейтерида протия можно разделить при температуре жидкого азота -196 °С [121].

Удобным способом получения низких температур является применение паровой рубашки с летучим галогензамещенным веществом, таким, как дихлордифторметан (фреон 12), в сочетании с системой конденсации, которая может работать с таким охлаждающим агентом, как твердая углекислота или жидкий азот.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ СИГНАЛ

Сигнал интегрального детектора имеет вид, приведенный на рис. 1. (Высота скачка есть мера количества соответствующего компонента.) На этом же рисунке указан также и соответствующий сигнал дифференциального детектора. Расстояние кривой до нулевой линии в любой момент времени соответствует концентрации данного компонента. Сигнал дифференциального детектора можно интегрировать автоматически при помощи интегратора или специального самописца или просто измеряя площади хроматографических пиков.

Площадь хроматографического пика легко измерить планиметром, однако эта процедура отнимает много времени и потому неприемлема для обычных анализов. Неэффективно и вычисление площади пика по его высоте и ширине на половине высоты, особенно когда пики асимметричны.

Наиболее приемлем способ измерения площади хроматографических пиков при помощи интегратора, который непрерывно регистрирует интегральную хроматограмму. Интегратор может быть механическим, электрическим или электронным. Наиболее существенным недостатком этого метода регистрации хроматографических данных является, пожалуй, то, что еще до того, как компонент начнет выходить из колонки, необходимо представлять себе примерную величину соответствующего сигнала. Дело в том, что любые изменения чувствительности (переключение диапазонов) в процессе выхода компонента сведут на нет результаты интегрирования*. Этот недостаток отсутствует при регистрации данных, основанной на измерении высот хроматографических пиков. Минимизировать, но не полностью исключить его можно, применив интегратор с широким рабочим диапазоном. Для получения наилучших результатов необходимо предусмотреть автоматическую коррекцию нулевой линии (дрейф нулевой линии) и устранить нестабильность регистрирующего устройства (самописца). Приборы с такими усовершенствованиями дороги.

* В последнее время разработаны интеграторы для хроматографов, лишенные этого недостатка. — *Прим. ред.*

Даваемые интегратором данные можно представлять разными способами. Наиболее удобно использовать цифровое печатающее устройство, которое дает значения интеграла хроматографического сигнала и соответствующих времен удерживания. С более простыми интеграторами можно применять самописцы с двумя перьями, одно из которых вычерчивает ступенчатые функции или маркировочные линии, а другое — дифференциальную хроматограмму.

Помимо интегратора, для определения площади хроматографических пиков можно использовать непрерывную регистрацию сигнала детектора на магнитной или бумажной ленте с последующей обработкой получаемых данных небольшим вычислительным устройством.

Следует, по-видимому, отметить, что способность интегратора измерять действительные площади хроматографических пиков весьма существенно зависит от стабильности нулевой линии системы детектор — интегратор. Если эта линия не смещается при прохождении через детектор потока чистого газа-носителя, то можно интегрировать даже самые небольшие сигналы, причем значения интегралов будут в точности соответствовать действительным площадям хроматографических пиков. Если же имеются флуктуации нулевой линии (шум), то интегрировать можно лишь сигналы, величина которых превышает уровень шумов. При этом, однако, не будет измерена площадь наиболее широкой части хроматографического пика. Воспроизводимость получаемых таким образом результатов может быть хорошей, но сами результаты могут содержать значительную ошибку (рис. 45).

Несмотря на то что значение площади хроматографического пика или значение интеграла являются мерами количества соответствующего компонента, соотношение между этим значением и концентрацией данного компонента может и не быть линейным. По этой причине сигналы детектора приходится обычно калибровать с учетом диапазона концентраций, в котором он должен работать. При наличии такой калибровки вместо измерения площадей хроматографических пиков можно измерять высоты этих пиков, что значительно легче и проще. При из-

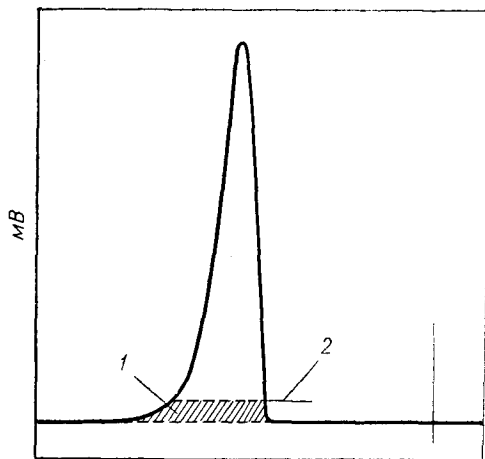


Рис. 45. Ошибка в измерении площади хроматографического пика при смещении нулевой линии интегратора. 1 — неизмеренная площадь; 2 — положение нулевой линии интегратора.

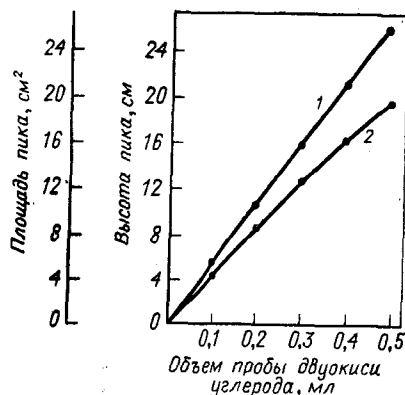


Рис. 46. Калибровка по площади и высоте хроматографического пика двуокиси углерода.

Колонка: длина ~ 45 см, заполнена силикагелем; газ-носитель — водород; ток мостика 300 мА. 1 — площадь пика; 2 — высота пика.

мерении высот пиков калибровочный график всегда сильнее отклоняется от прямой, чем соответствующий график для площадей пиков. Однако при анализе небольших проб (например, порядка 0,5 мл и менее) эти отклонения не слишком велики. Типичные калибровочные графики для двуокиси углерода приведены на рис. 46.

Наибольшую чувствительность по отношению к любому заданному компоненту дает наиболее короткая колонка, обеспечивающая требуемое разделение. Возможно меньшим должен быть объем пробы в колонке, для чего, как уже было отмечено выше, специально сконструированы байпасные устройства для ввода пробы. Пробу вводить следует в самый начальный участок колонки.

Часто требуется определить в течение одного цикла разделения как основные, так и второстепенные компоненты пробы. Если выбрать чувствительность самописца такой, чтобы второстепенные компоненты давали хроматографические пики приемлемой величины, то пики основных компонентов будут в несколько раз превышать полное отклонение пера самописца. Это особенно типично для проводимых с использованием катарометра анализов газообразных смесей, содержащих заметные количества водорода. Обычно для измерения таких больших сигналов их ослабляют в определенное число раз. Для этого сигнал с детектора подают на цепь сопротивлений (рис. 27), каждое из которых специальным переключателем S_1 можно подсоединить ко входу самописца. Этот переключатель вместе с переключателем S_2 чувствительности самописца позволяет быстро установить нужную шкалу самописца из набора: 0—3, 0—5, 0—15, 0—30, 0—50, 0—100, 0—150 и 0—300 мВ. Если водород — основной компонент разделяемой смеси, то для получения на самописце неискаженного хроматографического пика водорода требуется значительно ослабить сигнал детектора, поскольку теплопроводность водорода в 7—8 раз превышает теплопроводность большинства других газов.

Для регистрации больших хроматографических сигналов вместо уменьшения чувствительности самописца можно сместить нулевую линию его [122]. Для этого на вход самописца подают точно измеренный потенциал, противоположный по знаку сигналу детектора. При этом

достигается большой выигрыш в чувствительности, что видно из приведенного ниже примера.

Было найдено, что при разделении 1 мл газообразной смеси, содержащей 40% водорода, высота хроматографического пика водорода на выходе мостиковой схемы катарометра равна 115 мВ. Такая величина пробы была выбрана в данном анализе с целью получения приемлемого хроматографического пика азота при использовании самописца со шкалой 0—3 мВ. Для нормальной регистрации пика водорода сигнал с детектора в процессе выхода водорода был ослаблен до 2,3 мВ, в результате чего высота этого пика оказалась равной 214,5 мм. Ошибка в 1 мм при измерении высоты пика соответствовала, следовательно, ошибке измерения сигнала детектора, равной 0,5%.

Когда на самописце была установлена шкала 0—15 мВ и на вход самописца был подан потенциал, равный 21 мВ (т. е. $105 \times 3/15$ мВ), противоположный по знаку сигналу детектора, самописец зарегистрировал сигнал 10 мВ (т. е. $115 - 105$ мВ), высота которого на ленте была 186,4 мм. Ошибка в 1 мм при измерении высоты пика соответствовала при этом ошибке измерения сигнала детектора, равной всего лишь 0,05%.

В настоящее время приборы, обеспечивающие такое преобразование сигналов, изготовляют в виде приставок к некоторым потенциометрическим самописцам.

Существует аналогичный прибор, который позволяет не только регистрировать верхнюю часть хроматографического пика, но и измерять его площадь [123]. В нем производится нелинейное преобразование сигнала детектора. Когда перо самописца достигает края шкалы, прибор меняет полярность сигнала детектора и подает на самописец потенциал для смещения нулевой линии, величина которого в два раза превышает полную шкалу самописца. Хроматограмма, полученная на этом приборе, приведена на рис. 47.

КАЛИБРОВКА

Операцию, обычно называемую калибровкой, предпринимают для связывания величины сигнала детектора с концентрацией компонента, обусловившего этот сигнал.

Эта операция необходима, поскольку, как было отмечено выше, зависимость величины сигнала детектора от количества соответствующего компонента (т. е. сигнала интегрального детектора и веса или объема компонента)

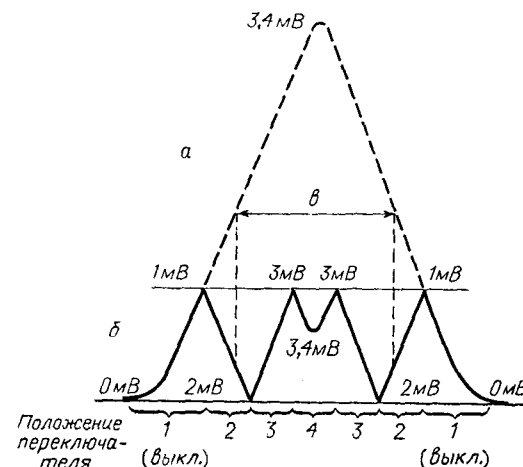


Рис. 47. Хроматограмма, полученная при смещении нулевой линии самописца и изменении полярности сигнала [123].

a — выходной сигнал хроматографа; *б* — хроматограмма, зарегистрированная самописцем; *в* — ширина пика на половине его высоты.

редко бывает линейной во всем рабочем диапазоне концентраций. Ниже будут рассмотрены общепринятые методы калибровки по количеству компонента.

Вычисления по значениям физических постоянных

По величине сигнала детектора по плотности или детектора по сечению ионизации количество компонента можно определить непосредственно, если известны молекулярные веса этого компонента и газа-носителя или сечение ионизации их молекул. Так, в случае детектора по плотности, если из колонки выходят и правильно

идентифицируются все компоненты смеси, молекулярные веса компонентов можно определить по формуле

$$\text{вес. \%} = \frac{100 \cdot F_n \cdot A_n}{\sum (F_n \cdot A_n)},$$

в которой используются введенные выше обозначения.

Классический метод калибровки

В этом методе применяют набор стандартных газовых смесей, концентрации компонентов которых покрывают диапазон возможных концентраций компонентов анализируемой пробы. Прежде чем смешивать порции компонентов стандартной смеси, требуется измерить объем каждой порции при постоянном давлении или, что делают чаще, ее давление при постоянном объеме. Теоретически этот метод надежен, но его реализация трудоемка. При его использовании, как, впрочем, и при использовании некоторых описанных ниже методов, требуется определять чистоту компонентов применяемых стандартных смесей.

Применение стандартных образцов известного состава

Для калибровки можно применять стандартные образцы известного состава или с известным содержанием анализируемых газов. Этот метод особенно удобен, когда стандартные образцы (твердые или жидкие) могут сохраняться как угодно долго. Пример использования данного метода — описанная выше [15] калибровка катарометра с применением карбоната кальция для определения двуокиси углерода в извести.

Применение калибровочных пипеток постоянного объема

Такие пипетки (рис. 4) имеют несколько камер фиксированного объема, что позволяет отбирать пробы различных величин. Применяют их для отбора проб чистого газа. Работать с ними неудобно, и поэтому они не пользуются популярностью. Без дополнительного оборудования, позволяющего приготовить специальные смеси, эти пипетки могут обеспечить лишь поочередный ввод компонентов.

Применение для калибровки шприцевых пипеток и байпасных дозирующих петлей

Стандартные смеси можно приготовить *in situ*, используя описанное выше байпасное дозирующее устройство. Компоненты смеси при этом вводят в колонку поочередно шприцевой пипеткой. Этот метод непригоден для приготовления стандартных многокомпонентных смесей, но полезен, когда имеется возможность откалибровать детектор по каждой составляющей стандартной смеси независимо от остальных составляющих.

На рис. 48 приведено описанное Лоджем и сотр. [124] устройство для заполнения шприцевых пипеток газом из баллона или сифона. Оно представляет собой прибор для промывания газов, одно из отверстий входной трубки которого закрыто колпачком. В сосуде прибора находится ртуть (непригодна для сероводорода), которая обеспечивает небольшое избыточное давление газа в трубке (см. рис. 48). Избыток газа направляется в вытяжку или в подходящий поглотитель.

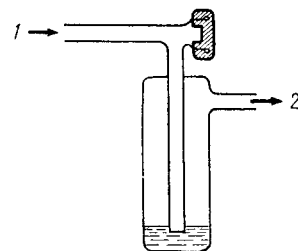


Рис. 48. Устройство для заполнения шприцев газом из газового баллона или сифона [124].

1 — газ из газового баллона или сифона; 2 — в вытяжной шкаф или в абсорбционную ловушку.

Применение для калибровки специальных емкостей

Специальные емкости применяют для приготовления стандартных газообразных смесей с малым содержанием какого-либо компонента. Наиболее подходящим для этой цели является описанный выше контейнер, закрытый самоуплотняющимся колпачком. Пробы приготовленных таким способом смесей можно отбирать через колпачок и вводить в байпасную дозирующую петлю, как это описано выше.

Некоторые смеси невозможно приготовить таким способом вследствие адсорбции сильно разбавленного компонента стенками контейнера. Это явление наблюдалось,

в частности, при попытках приготовить смеси двуокиси серы и воздуха с концентрацией двуокиси серы порядка нескольких миллионных долей (0.001%) [125].

Применение для калибровки газовых пропорционирующих насосов

Такие насосы, называемые также газосмесительными насосами, можно применять по одному или по два для приготовления стандартных смесей газов, отбираемых непосредственно из газовых баллонов. Насосы этого типа, например поставляемые фирмой «Messers Wosthoff O. H. G.», можно использовать и для приготовления точных разбавлений одного газа в другом с концентрациями в интервале 100—0,3%.

Такой насос состоит из двух однократных поршневых систем, изготовленных из высоко коррозионно-устойчивой бронзы. Поршни приводятся в движение синхронным мотором через систему шестерен с изменяемым передаточным числом. Шестерни и поршневые системы погружены в ванну с маслом. Каждая поршневая система соединена с устройством для удаления из газовой смеси мельчайших капелек масла.

Схема работы такого насоса приведена на рис. 49. Ведущие шестерни, посредством которых можно изменять относительные количества смешиваемых газов, расположены вне ванны с маслом. Для получения смесей с тремя и большим числом компонентов или для получения разбавления больше того, которое обеспечивается одним насосом, можно соединять последовательно несколько насосов. В этих случаях необходимо следить за тем, чтобы каждый насос давал количество газа больше, чем то, которое требуется для следующего насоса.

Чистота смешиваемых газов должна быть известна, и вводить их в насосы следует при постоянном давлении. В этом случае при известном давлении ошибка в определении относительных количеств смешиваемых компонентов по утверждению изготовителей не превышает 0,2%.

Применение для калибровки трубок с проницаемыми стенками

Для калибровки по компонентам малых концентраций, требующейся, например, при исследовании загряз-

ненности атмосферы, применяют трубки с проницаемыми стенками. Запаянную трубку с необходимым газом помещают в систему; газ проникает сквозь стенки трубки и попадает в поток инертного газа-разбавителя, в качестве

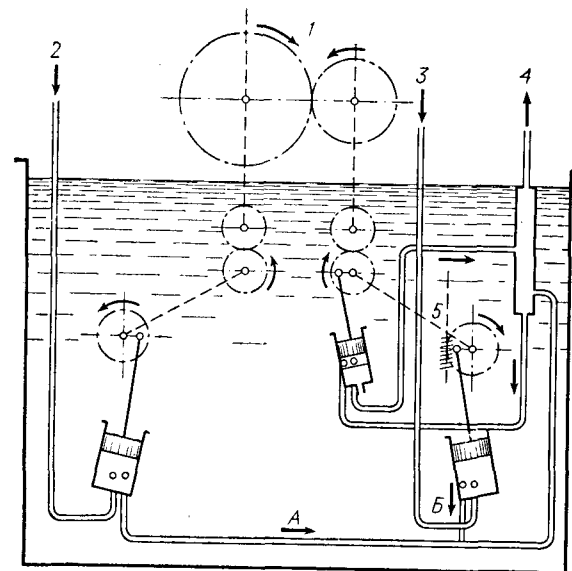


Рис. 49. Пропорционирующий газовый насос.
1 — ведущие шестерни; 2 — ввод газа А; 3 — ввод газа Б; 4 — вывод смеси газов А + Б; 5 — привод.

которого часто используют азот. Скорость проникновения газа сквозь стенки трубки можно определить взвешиванием. Изготавливают проницаемые трубки с двуокисью серы, двуокисью азота, водой и некоторыми газообразными углеводородами [126].

Калибровка с использованием устройств для медленного ввода проб

Низкоскоростные шприцы, приводимые в движение мотором (например, описанные Хиллом и Ньюэллом [127]), можно применять для ввода летучих органиче-

ских жидкостей с целью получения концентраций в смеси порядка нескольких миллионных долей. Пар органической жидкости из такого шприца вводят прямо в поток инертного газа-разбавителя, текущего со строго заданной скоростью*.

РЕГИСТРИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Самописцы, применяемые в газовой хроматографии, должны быть быстродействующими и иметь полную шкалу не более чем на несколько милливольт. В более дорогих самописцах имеются устройства для смещения нулевой линии и (или) изменения чувствительности.

В самописцах, применяемых для обычных анализов, можно сделать несколько небольших, но полезных усовершенствований. Можно, например, подсоединить к самописцу ножной переключатель, соединяющий накоротко его входные клеммы. Опыт показывает, что это удобный способ нанесения метки на ленту самописца в момент ввода пробы, когда обе руки оператора заняты. При использовании катарометра специальной метки не требуется, поскольку при вводе пробы происходит временное небольшое смещение нулевой линии; при использовании, например, пламенно-ионизационного детектора ввод пробы ничем подобным не проявляется.

В настоящее время в газовой хроматографии широко распространены потенциометрические самописцы; в первых газохроматографических экспериментах применяли простые гальванометры, измерявшие потенциал рассог-

ласования мостиковой цепи детектора. Этот способ, хотя и не пригодный для обычных быстрых анализов, можно использовать при демонстрациях.

Для наблюдения хроматографических сигналов применяют и катодно-лучевые трубки с длительным послесвечением [42]. Эти трубки пригодны лишь для очень быстрых разделений. Временную развертку трубки синхронизуют при этом сигналом начала ввода пробы в хроматограф, причем все разделение должно завершаться за один период развертки.

* Одним из наиболее распространенных методов динамической калибровки, основанных на получении смеси, состав которой изменяется во времени по известному закону, является метод экспоненциального разбавления. В этом методе через камеру известного объема, заполненную анализируемым газом или смесью его с газом-носителем, пропускают газ-носитель, а выходящую смесь непрерывно детектируют. Логарифм концентрации определяемого вещества в выходящем потоке линейно изменяется во времени. Таким образом можно определить зависимость сигнала детектора от концентрации [Лавелок Дж., Газовая хроматография. Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге, «Мир», М., 1967, стр. 27; Калмановский В. И., сб. «Газовая хроматография», вып. 1, НИИТЭХИМ, М., 1964, стр. 72]. — Прим. ред.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ
ГАЗОВ

ГЛАВА 7

Водород

Газоадсорбционную хроматографию уже настолько давно применяют для разделения газообразных смесей, что некоторые хроматографические насадки стали называть стандартными для тех или иных случаев. Так, колонки с должным образом приготовленным активированным древесным углем используют специально для разделения смесей кислорода и водорода. Но при таких обобщениях часто не учитывают, что эффективность насадки по отношению к данному разделению зависит не только от относительных величин времени удерживания или удерживаемых объемов, но также и от относительных концентраций разделяемых компонентов в смеси, от величины пробы и от очередности выхода из колонки разделенных веществ. Так, в приведенном примере разделения смеси кислорода и водорода без труда осуществляется отделение небольших количеств водорода от большого избытка кислорода, однако в противоположном случае, т. е. при отделении малых количеств кислорода от избытка водорода, требуется гораздо более тщательный подбор рабочих условий.

Хроматографическое разделение, как правило, улучшается при уменьшении разделяемой пробы. Но при уменьшении пробы следует позаботиться о том, чтобы детектор имел достаточную чувствительность по отношению ко всем компонентам разделяемой смеси, т. е. давал бы достаточно большие сигналы, обеспечивающие требуемую точность измерений. Если в приведенном выше примере следовым компонентом является водород, то можно анализировать довольно малые пробы, поскольку

даже простой катарометр достаточно чувствителен к водороду. Но для следовых количеств кислорода настолько же уменьшить пробу невозможно.

В случаях когда нетрудно обеспечить более чем хорошее разделение и когда имеется высокочувствительный детектор (например, микрокатарометр), можно сочетать уменьшение пробы с увеличением скорости разделения. Последнее можно обеспечить, укоротив хроматографическую колонку, увеличив ее рабочую температуру, повысив скорость потока газа-носителя или всеми тремя способами одновременно.

ОТДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Предельное обнаружимое количество любого газа зависит не только от чувствительности детектора по отношению к этому газу, но и от положения хроматографического пика данного газа относительно пиков других составляющих разделяемой смеси. Вещества, присутствующие в смеси в малых количествах, как правило, легче определить, когда они выходят из колонки раньше основных компонентов. Поэтому нетрудно определить следовые количества водорода, поскольку он выходит ранее всех обычных газов из колонок с силикагелем, древесным углем или молекулярным ситом — материалами, обычно применяемыми для разделения смесей постоянных газов. При необходимости определения только водорода насадки из пористых полимеров не дают никаких преимуществ.

Из колонок, наполненных окисью алюминия, водород, кислород и азот выходят одновременно, и поэтому такие колонки непригодны для разделения этих или других постоянных газов при комнатной температуре. При определении только водорода можно использовать колонку длиной около 2 м, заполненную силикагелем, и проводить разделение при комнатной температуре, используя в качестве газа-носителя аргон или азот [128]. Хромотограмма разделения светильного газа, полученная на такой колонке, приведена на рис. 50. Температура колонки в этом разделении была равна 30 °С, скорость потока газа-носителя (аргона) — 3,6 л/ч.

При определении кислорода и водорода выбор колонки во многом зависит от относительных количеств этих газов в смеси. Если кислород — основной компонент, то разделение 1 мл такой смеси нетрудно осуществить на колонке длиной 2 м с молекулярным ситом 5А при ком-

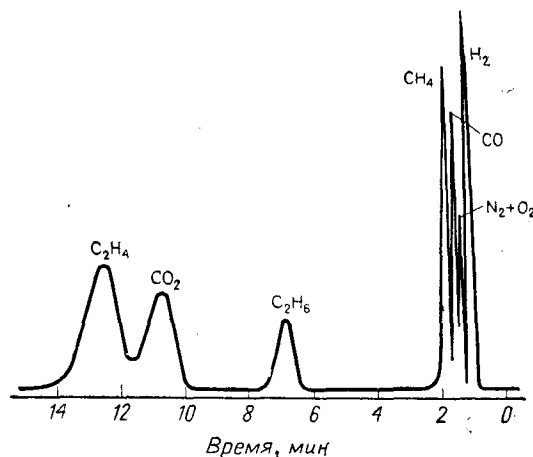


Рис. 50. Хроматограмма разделения компонентов светильного газа [128].

Колонка: длина 2 м заполнена силикагелем зернением 40—60 меш; объем пробы 5 мл; газ-носитель — аргон, 3,6 л/ч; температура 30 °С; напряжение моста 5,0 В.

натной температуре. Для детектирования можно использовать катарометр или детектор по плотности. С катарометром проще работать, и он столь же эффективен, как и детектор по плотности. При необходимости разделить смесь кислорода, водорода и аргона в качестве газа-носителя используют азот, а температуру колонки с насадкой из молекулярного сита устанавливают —78 °С. Если разделяемая смесь состоит в основном из водорода, то отделение от нее кислорода лучше всего проводить, используя колонку, заполненную активированным древесным углем. Поскольку кислород и азот не разделяются в колонках с древесным углем средней длины, то в качестве газа-носителя при отделении кислорода используют азот.

При необходимости определения водорода, кислорода и азота в смесях, состоящих в основном из водорода, в качестве газа-носителя используют аргон, а перед колонкой с древесным углем или за ней устанавливают дополнительную колонку с молекулярным ситом. Из колонок, заполненных молекулярными ситами, окись углерода выходит после метана, а из колонок с активированным древесным углем — в обратном порядке. При определении каждого из этих газов требуется обеспечить условия, при которых окись углерода и метан выходят в разное время из выбранной комбинации колонок с древесным углем и молекулярным ситом. Двуокись углерода или вода, содержащиеся в смеси, будут удерживаться в колонке с молекулярным ситом. В связи с этим для продления срока службы колонки двуокись углерода и водяной пар нужно предварительно удалить из смеси, пропуская ее через короткую поглотительную колонку, заполненную едким кали и безводным перхлоратом магния.

При отделении водорода от любых органических газов трудностей не встречается. Наиболее эффективна при этом короткая колонка, заполненная молекулярным ситом 5А.

В нормальных условиях газохроматографического разделения гелий и неон не отделяются от водорода, и в результате они идентифицируются как водород. Отделение этих газов можно осуществить, используя короткую колонку с молекулярным ситом 5А, работающую при низких температурах. Баум [129] сообщил об отделении водорода от гелия на колонке длиной около 3,6 м, заполненной молекулярным ситом 5А, при комнатной температуре.

ОБНАРУЖЕНИЕ ВОДОРОДА

Очень большие различия в теплопроводностях водорода, аргона или азота уже были отмечены в табл. 6. Следствием этого является то, что катарометры всех конструкций чрезвычайно чувствительны по отношению к водороду, когда в качестве газа-носителя применяют аргон или азот. Большие различия в плотностях водорода и аргона обеспечивают столь же исключительную чувстви-

тельность по отношению к водороду детектора по плотности при использовании аргона в качестве газа-носителя. Чувствительность этих двух детекторов достаточна для большинства практических применений, и, как правило, не возникает большой необходимости применять для определения водорода более сложные детекторы.

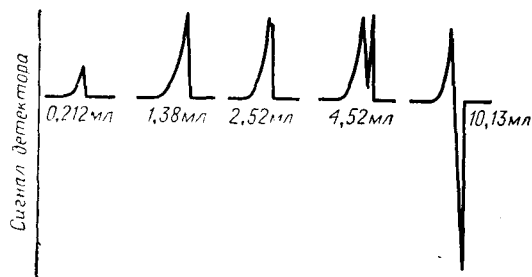


Рис. 51. Аномальные сигналы катарометра на водородно-гелиевой смеси [130].
Газ-носитель — гелий; анализируемый газ — водород.

Любой из этих детекторов может обеспечить обнаружение и определение водорода в количестве до $2 \cdot 10^{-2}$ мкл, что по отношению к пробе 1 мл дает концентрацию, равную 20 млн^{-1} ($2 \cdot 10^{-3}\%$).

Гелий не рекомендуется применять в качестве газа-носителя для определения водорода на катарометре с нагреваемыми нитями или термисторами. Как отметил Медисон [130], чувствительность обнаружения водорода катарометром с гелием в качестве газа-носителя низка из-за небольшого различия в теплопроводностях этих газов. Определение затрудняется еще более появлением аномальных сигналов детектора, обусловленных водородно-гелиевыми смесями. При высоких концентрациях водорода сигнал детектора имеет нормальную форму и соответствует известным различиям в теплопроводностях водорода и гелия. По мере того как относительное количество водорода в потоке гелия уменьшается, сигнал детектора постепенно изменяется и наконец появляются сигналы, аналогичные тем, которые показаны на рис. 51.

Эти хроматографические пики получил Медисон, используя катарометр фирмы «Gow-Mac Inst. Co.» и проводя разделение на колонке длиной около 8,2 м, заполненной древесным углем. Эти необычные пики Медисон объяснил минимальным значением теплопроводности водородно-гелиевых смесей. Степень искажения сигнала определяется факторами, от которых зависит концентрация водорода в камере детектора: используемый абсорбент, геометрия и объем камеры, длина колонки и ее рабочая температура.

Аномальных сигналов можно избежать, если измерять не количество водорода в анализируемой пробе, а количество воды, образующейся при окислении водорода. Окисление легко осуществить, пропуская газовый поток из колонки сквозь короткую трубку, заполненную окисью меди и имеющую подходящую температуру [131]. При этом значительно повышается чувствительность системы по отношению к водороду, поскольку гелий и вода гораздо больше различаются по теплопроводности, чем гелий и водород. Если при определении водорода приходится работать с газом-носителем высокой теплопроводности (для того чтобы обеспечить высокую чувствительность детектора по отношению к другим компонентам смеси), то можно использовать смесь 8% водорода и 92% гелия, которая обеспечивает линейную характеристику детектора по отношению к содержанию водорода.

Для получения пламени в пламенном детекторе с термпарой необходим водород, который может либо служить газом-носителем, либо подмешиваться в газовый поток перед детектором. По этой причине такой детектор неприменим для определения в смеси водорода. Частично по этой же причине и частично из-за того, что газ, поступающий в детектор из сопла с горящим водородом, оказывается недостаточно ионизованным, для определения водорода непригоден и пламенно-ионизационный детектор. Степень происходящий в водородном пламени ионизации можно оценить по величине стационарного тока этого детектора перед выполнением анализа.

Ионизационные детекторы не нашли широкого применения для определения водорода, что объясняется в основном их относительной нечувствительностью по от-

ношению ко всем постоянным газам*. Единственным исключением из этого является гелиевый ионизационный детектор, разработанный Берри [96]. Для работы этого детектора достаточны очень небольшие пробы, и поэтому он особенно полезен в тех случаях, когда имеется лишь строго ограниченное количество анализируемого материала. При анализе малых проб не только улучшается степень хроматографического разделения, но и возрастает продолжительность службы колонок с молекулярными ситами без регенерации.

Хроматограмма, полученная Берри [18] (рис. 52), иллюстрирует обнаружение $3 \cdot 10^{-3}$ мкл водорода при применении ионизационного детектора. Предельно обнаруживаемое количество водорода при этом примерно в десять раз меньше, т. е. равно $3 \cdot 10^{-4}$ мкл. Водород первым выходит из хроматографической колонки, поэтому даже при вводе в колонку больших проб (порядка 1 мл) обнаружению водорода не будут мешать другие компоненты смеси. Для таких проб указанное выше предельно обнаруживаемое количество соответствует концентрации $0,3 \text{ млн}^{-1}$ ($3 \cdot 10^{-5}\%$), причем это значение подтвердил и Вайзман [95].

Роудс [132] разработал автоматический хроматограф для определения $1\text{—}100 \text{ млн}^{-1}$ ($10^{-4}\text{—}10^{-2}\%$) водорода в гелии. Колонка этого хроматографа — двухсекционная, заполнена древесным углем, газ-носитель — азот. В начале анализа проба из дозирующей петли переносится потоком газа-носителя в колонку, и из колонки водород выходит в виде узкой зоны на фоне расширенного заднего фронта хроматографической зоны гелия. Когда около 50% гелия пройдет через детектор, кран поворачивают, в результате чего происходит сначала улавливание, а затем повторное введение фракции водорода в колонку.

* Введение в поток газа-носителя перед чувствительным детектором (аргоновым, пламенно-ионизационным) небольших концентраций органических соединений (бензола, ацетилена) позволило определять постоянные газы (водород, кислород и др.) в концентрации $10^{-3}\text{—}10^{-4}\%$ [Wills V., Nature, 184, 894 (1959); Гайер М. Л., Лагашкина М. Н., Охотников Б. П., Фесенко Е. П., Газовая хроматография, Труды II Всесоюзной конференции, «Наука», М., 1964, стр. 421]. — Прим. ред.

После повторного пропускания смеси через колонку она обогащается водородом и улучшается ее разделение. Первая секция колонки имеет длину ~ 16 м, вторая — ~ 4 м. Эти секции соединяются через два внутренних

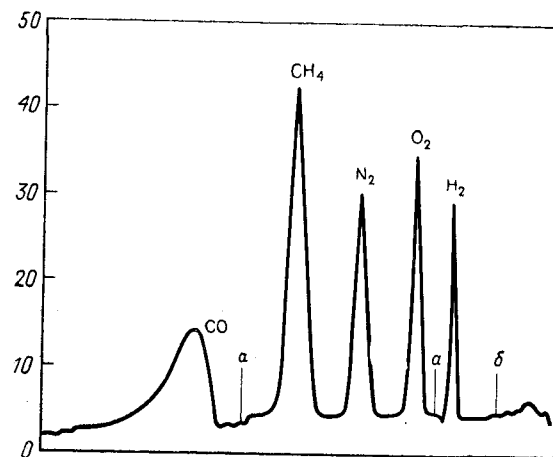


Рис. 52. Хроматограмма разделения компонентов смеси каменноугольного газа и воздуха [18].

Колонка: длина 120 мм заполнена молекулярным ситом 5А; температура 100°C ; газ-носитель — гелий, 65 мл/мин, напряжение детектора 750 В; а — переключение чувствительности шкалы самописца (перерыв в движении ленты самописца); б — старт.

канала десятиходового поворотного крана, который позволяет в нужный момент менять направление потока газа-носителя.

В приведенных ниже примерах указаны условия, в которых проводили определение водорода, а также время удерживания разделенных газообразных компонентов смесей.

Пример 1 [133]

Размеры колонки: длина ~ 2 м, внутренний диаметр ~ 8 мм
Насадка: молекулярное сито 5А, 36—52 меш, активированное в течение 3 ч при температуре 350°C
Температура: 35°C (колонки и детектора)
Газ-носитель: аргон, 30 мл/мин

Детектор: катарометр типа ТЕ-II с филаментами, фирмы «Gow-Mac»

Самописец: 3 мВ (полная шкала)

Проба: 1 мл «остаточного газа» в процессе Фишера—Тропша

Время удерживания (мин): водород—1,5; кислород не был обнаружен; азот—4,5; метан—7,0; окись углерода—20,0

Пример 2 [133]

Размеры колонки: длина ~ 2 м, внутренний диаметр ~ 8 мм

Насадка: древесный уголь, 36—52 меш, активированный нагреванием в течение 2 ч при температуре 250 °C

Температура: 35 °C (колонки и детектора)

Газ-носитель: аргон, 30 мл/мин

Детектор: катарометр типа ТЕ-II с филаментами, фирмы «Gow-Mac»

Самописец: 3 мВ (полная шкала)

Проба: 1 мл «остаточного газа» в процессе Фишера—Тропша

Время удерживания (мин): водород—2,0; кислород и азот—4,0; окись углерода—5,5; метан—11,0

Пример 3 [133]

Размеры колонки: длина ~ 3,3 м, внутренний диаметр ~ 8 мм

Насадка: молекулярное сито на участке колонки длиной ~ 1 м, как в примере 1; древесный уголь на участке колонки длиной ~ 2,3 м, как в примере 2

Температура: 35 °C (колонки и детектора)

Газ-носитель: аргон, 30 мл/мин

Детектор: катарометр типа ТЕ-II с филаментами, фирмы «Gow-Mac»

Самописец: 3 мВ (полная шкала)

Проба: 1 мл остаточного газа процесса Фишера—Тропша

Время удерживания (мин): водород—2,2; кислород—4,0; азот—5,0; окись углерода—10,1; метан—13,2

Примеры 1—3 иллюстрируют преимущества, которые дает двухсекционная колонка с молекулярным ситом и древесным углем (пример 3) в разделении богатых водородом смесей водорода, кислорода и азота.

Пример 4 [128]

Размеры колонки: длина 4 м, внутренний диаметр 4 мм

Насадка: силикагель, 40—60 меш

Температура: 30 °C

Газ-носитель: аргон, 3,6 л/ч

Детектор: катарометр с термисторами

Проба: 5 мл светильного газа

Время удерживания (мин): водород—1,5; кислород и азот—1,8; окись углерода—2,1; метан—2,8; этан—10,5; двуокись углерода—15,5; этилен—17,5

Пример 5 [120]

Размеры колонки: ^a

Насадка: 109 г молекулярного сита^a

Температура: 22 °C

Газ-носитель: аргон, 30 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): гелий—5,5; неон—6,8; водород—8,0

^a При плотности насадки, равной 0,8 г/мл, это соответствует колонке длиной ~ 18 м с внутренним диаметром ~ 8 мм.

Пример 6 [18]

Размеры колонки: длина 120 см, внутренний диаметр 5 мм

Насадка: молекулярное сито 5А, 36—60 меш, активированное при 400 °C

Газ-носитель: гелий, 65 мл/мин

Детектор: гелиевый ионизационный, потенциал анода 750 В

Температура: 100 °C (только колонки, детектор работал при комнатной температуре)

Проба: $1,6 \cdot 10^{-5}$ мл смеси каменноугольный газ—воздух

Относительный удерживаемый объем: неон—1,0; водород—1,1; кислород—2,0; аргон—2,0; азот—3,4; криптон—4,0; метан—5,0; окись углерода—10,0; ксенон—13,8

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ И ИЗОМЕРОВ ВОДОРОДА

Применение газовой хроматографии для разделения изотопов водорода впервые было описано Глюкауфом и Киттом [134]. Они использовали колонку, содержащую палладий, и применяли для разделения вытеснительный метод. Эта работа стимулировала поиски адсорбента, позволяющего разделять изотопы водорода методом про-явительной хроматографии наряду с широко использо-вавшейся в то время масс-спектроскопией.

Первыми успешными попытками в этом направлении были работы Окоши и сотр. [135], а также Рейделя и Ульмана [136]. Эти исследователи применяли водород (протий) в качестве газа-носителя и проводили разделе-ние на колонках с молекулярным ситом 5А при темпера-туре жидкого азота. Результатом было определение дей-терия (D_2) и дейтерида протия (HD), а также протия — по разности хроматографических пиков D_2 и HD . С той же насадкой при температуре —160 °C и с гелием в ка-честве газа-носителя Гант и Янг [137] успешно разделя-ли спиновые изомеры протия, орто- и парапротий, а так-же тритид протия (HT) и тритий (T_2).

О разделении спиновых изомеров протия, а также о частичном разделении изомеров дейтерия сообщили Мор и Вард [131]. Они использовали колонку длиной 120 см с активированной окисью алюминия при температуре

—196°C. В качестве газа-носителя использовали гелий, а определяемый водород окисляли до воды. Это позволяло избежать трудностей, характерных для разделений водородно-гелиевых смесей с применением катарометра.

Для разделения смеси протия, дейтерида протия и дейтерия Смит и Хант [121] применили колонку, заполненную твердым адсорбентом, содержащим окись алюминия и окись хрома (III) (Cr_2O_3). Длина колонки около 4 м, ее температура —196°C. В качестве газа-носителя использовали неон. Для такой колонки характерны очень большие времена удерживания. Для некоторого уменьшения этого фактора в колонку можно добавить воду, которая приводит к частичной дезактивации материала насадки. Позже те же авторы [121] сообщили о разделении смеси дейтерия и дейтерида протия на колонке с силикагелем и показали, что колонка с древесным углем обеспечивает лишь очень незначительное разделение.

Разделения с гораздо меньшими временами удерживания описали Венугопалан и Кутшке [138], а также Филлипс и Оуэнс [139]. Эти авторы использовали гелий в качестве газа-носителя и проводили разделения на двух разных колонках длиной около 3 м каждая. Первая колонка была заполнена активированной окисью алюминия и обеспечивала разделение, показанное на рис. 53. Вторая колонка была заполнена смесью окиси алюминия и окиси железа (III) и обеспечивала почти такое же разделение, как и первая.

Если колонки заполняют молекулярным ситом, разделенные компоненты выходят в такой последовательности: парапротий, ортопротий и дейтерид протия вместе и затем дейтерий. Этот порядок характерен также и для колонок с окисью алюминия, за исключением (как это показали Мор и Вард [131]) колонок с сильно активированным материалом насадки, в которых происходит превращение ортопротия в парапротий.

Это превращение наблюдали также Фурияма и Куан [140], которые применяли колонку, заполненную активированной окисью алюминия, покрытой слоем окиси железа (III). Эта колонка имела длину 50 см, и ее применяли в комбинации с другой колонкой длиной 200 см, содержащей только активированную окись алюминия.

Обе колонки работали при температуре —196°C. При этой температуре ортопротий (выходящий вместе с парапротием из колонки с окисью алюминия) превращался в парапротий при прохождении через вторую колонку,

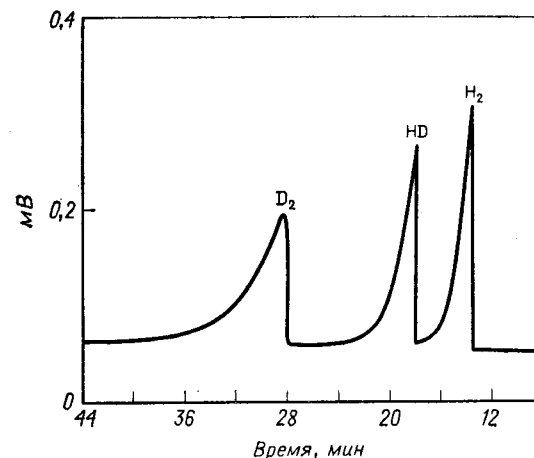


Рис. 53. Хроматограмма разделения смеси протия, дейтерида протия и дейтерия [138].

Колонка: длина ~2 м заполнена сильно активированной окисью алюминия; газ-носитель — гелий, 100 мл/мин; температура —196°C.

заполненную смесью окись алюминия — окись железа (III). В результате достигалось полное разделение спиновых изомеров — дейтерида протия и дейтерия.

Один из наиболее элегантных методов полного разделения изотопов и изомеров водорода принадлежит Монке и Сафферту [43]. Они применяли газоадсорбционную стеклянную капиллярную колонку, на внутренние стенки которой был нанесен активированный кремний (об изготовлении такой колонки см. гл. 3, разд. «Капиллярные колонки»). Газом-носителем служил неон, для детектирования применяли микрокатарометр. Разделенные компоненты выходили из колонки в такой последовательности: парапротий, ортопротий, дейтерид протия,

парадейтерий и ортодейтерий. Соответствующая хроматограмма приведена на рис. 54. Мертвым временем колонки считалось время удерживания гелия.

Вслед за работой Монке и Сафферта [43] появилась работа Церси и сотр. [141], которые добились быстрого

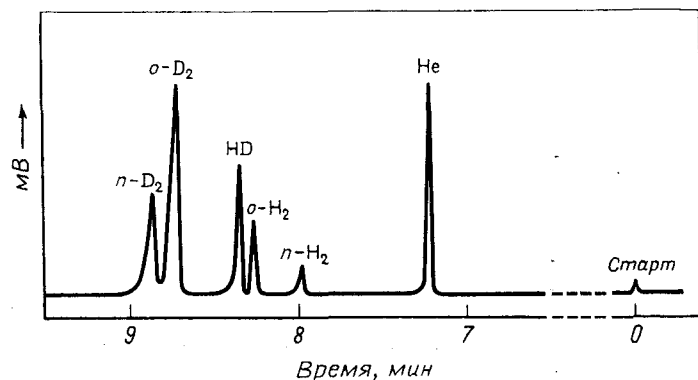


Рис. 54. Разделение смеси изотопов водорода и их спиновых изомеров [43].

Колонка: длина 80 м; температура -196°C ; газ-носитель — неон, 2 мл/мин; объем пробы 1,5 мкл.

разделения смеси протия, дейтерида протия и дейтерия, применив длинную узкую колонку из стекла пирекс, заполненную частицами активированной окиси алюминия размером 100—200 мкм. Температура колонки была -196°C ; в качестве газа-носителя использовали гелий, а детектирование осуществлялось микрокатарометром — на этот раз с термисторами.

Для определения трития микрокатарометр, позволяющий обнаружить два других изотопа водорода, заменяют или дополняют детектором слабого β -излучения, например язычковым электрометром с большим сопротивлением нагрузки [142]. Применяли, кроме этого, и проточный счетчик Гейгера — Мюллера [143], а также сцинтилляционный счетчик с кристаллом антрацена [144]. Для измерения очень слабой радиоактивности трития Кармен и сотр. [145] применяли набор патронов, запол-

ненных кристаллами *n*-терфенила*, покрытыми силиконовым маслом. Каждый патрон предназначался для улавливания одной из разделенных фракций. После улавливания патроны помещали в сосуд с раствором ди-

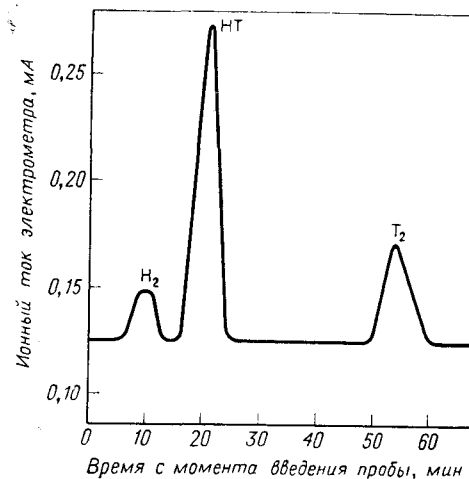


Рис. 55. Хроматограмма разделения смеси протия, тритида протия и трития, полученная при помощи электрометра [142].

Колонка: длина $\sim 2,6$ м, заполнена активированной окисью алюминия зернением 80—100 меш; газ-носитель — гелий, 65 мл/мин; температура -196°C .

фенилоксазола в толуоле, а затем такой сосуд с его содержимым помещали в жидкостной сцинтилляционный счетчик.

Филлипс и Оуэнс [139] описали разделение изотопов водорода, включая тритий, на колонке, содержащей окись алюминия и окись железа (III). В качестве газа-носителя в этом разделении использовали гелий. Были получены следующие значения времени удерживания (мин): протий — 15,0; тритид протия — 20,0; дейтерий — 21,5; тритий — 27,0.

* *n*-Трифенильного соединения. — Прим. ред.

Картер [146], а также Смит и Картер [142] описали полное разделение смеси протия, тритида протия и трития (рис. 55), а также смеси дейтерия, тритида дейтерия и трития на колонке длиной $\sim 2,4$ м, заполненной окисью алюминия, активированной при температуре 370°C . Температуру колонки поддерживали при -196°C , в качестве газа-носителя использовали гелий. Заменяв гелий неон, эти же авторы добились хорошего разделения смеси протия, тритида протия, дейтерия, тритида дейтерия и трития. В результате активирования насадки в течение 53 ч при температуре 350°C и увеличения длины колонки примерно до 3,5 м разделение изотопов улучшалось при использовании протия в качестве газа-носителя; однако при использовании гелия или неона в качестве газа-носителя недопустимо возросли времена удерживания различных изотопов.

Картер [146], а также Смит и Картер [142] сообщили также и о разделении смеси протия, тритида протия и трития на колонках с силикагелем, окисью алюминия и окисью хрома(III), а также окисью алюминия и окисью железа(III).

На колонках, содержащих окись алюминия, покрытую окисью железа(III), при температуре -196°C Вест и Марстон [147], а также Дженти и Шотт [148] разделяли смесь протия, дейтерида протия, тритида протия, дейтерия, тритида дейтерия и трития.

Пример 7 [131]

Размеры колонки: длина 120 см, внутренний диаметр 5 мм
Насадка: окись алюминия, 150—200 меш
Температура: -196°C
Газ-носитель: гелий, 240 мл/мин
Детектор: катарометр, детектирующий воду, полученную окислением определяемого водорода
Величина пробы: 1,5 мл
Время удерживания (мин): парапротий—4,5; ортопротий—5,5

Пример 8 [121]

Размеры колонки: длина $\sim 3,5$ м
Насадка: окись хрома(III) + окись алюминия^a
Температура: -196°C
Газ-носитель: неон, 35 мл/мин
Детектор: катарометр
Время удерживания (мин): протий—114^b; дейтерид протия—133; дейтерий—200.

^a Для приготовления насадки 6,7 вес. % трехокси хрома добавляли к 350 мл воды; в полученный раствор добавляли 225 г окиси алюминия зернением 20—40 меш и взбалтывали смесь в течение 3 ч. Затем отфильтровывали избыток жидкости и осадок высушивали, после чего трехокись хрома восстанавливали в атмосфере водорода при температуре 360°C . Затем просеивали полученный материал для удаления мелких частиц и заполняли им хроматографическую колонку, добавляли в нее воду для частичной дезактивации насадки.

^b В результате частичной дезактивации насадки время удерживания уменьшилось до следующих величин (мин): протий—90, дейтерид протия—100; дейтерий—130.

Пример 9 [121]

Насадка колонки: силикагель, активированный при 140 — 150°C
Температура: -196°C
Газ-носитель: протий, 144 мл/мин
Детектор: катарометр
Время удерживания (мин): дейтерид протия—42, дейтерий—50

Пример 10 [43]

Размеры колонки: длина 8 м, внутренний диаметр 0,27 мм
Насадка: кремний, слой толщиной 20 мкм на стенках трубки (см. гл. 3; разд. «Капиллярные колонки»)
Температура: -196°C
Газ-носитель: неон, 2 мл/мин
Величина пробы: 1,5 мкл
Детектор: микрокатарометр
Время удерживания (мин): парапротий—8,0; ортопротий—8,2; дейтерид протия—8,3; ортодейтерий—8,8; парадейтерий—8,9

Пример 11 [141]

Размеры колонки: длина 19 м, внутренний диаметр 0,4 мм
Насадка: окись алюминия, СВТ1 с размером частиц 100—120 мкм
Температура: -196°C
Газ-носитель: гелий
Детектор: катарометр с термисторами
Величина пробы: 0,025 мл
Удерживаемый объем (мл): «мертвый объем»—24; протий—42; дейтерид протия—52; дейтерий—64

Пример 12 [142]

Размер колонки: длина $\sim 2,3$ м
Насадка: окись алюминия, 80—100 меш, активированная нагреванием в течение 8 ч при температуре 370°C в потоке гелия
Температура: -196°C
Газ-носитель: гелий
Детектор: ионизационная камера Борковского объемом 50 мл с язычковым электрометром модели 31 фирмы «Сагу»
Время удерживания (мин): протий—10; тритид протия—20; тритий—54

Пример 13 [148]

Размер колонки: длина 3 м

Насадка: дезактивированная окись алюминия + окись железа (III)
с размером частиц 125—150 мкм

Температура: -196°C

Газ-носитель: неон

Детектор: катарометр и (или) ионизационная камера

Время удерживания (мин): протий—14; дейтерид протия—16;
тридид протия—18; дейтерий—22, тридид дейтерия—25; три-
тий—30

Пример 14 [149]

Размеры колонки: длина 2 м, внутренний диаметр 2 мм

Насадка: молекулярное сито 4А с размером частиц 0,16—
0,25 мм, активированное в вакууме при температуре 500°C

Температура: -149°C

Газ-носитель: гелий, 28 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): протий—20; дейтерид протия—25;
тридид протия—29; дейтерий—35; тридид дейтерия—40; три-
тий—44

ГЛАВА 8

Благородные газы

ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН И КСЕНОН

Для этих пяти благородных газов характерно почти полное отсутствие химической активности, и поэтому их определение всегда осуществляли физическими методами. Их называют также «редкими» или «инертными» газами, однако они ни в коей мере не являются столь редкими или не имеющими практического значения, как это часто считают. В воздухе, например, содержится до 0,94 % аргона, т. е. больше, чем двуокиси углерода. Все эти пять газов имеют важное практическое значение.

Наибольшие трудности в хроматографическом разделении этих газов представляет разделение неона и гелия. В работе Янака [150] указывалось, что на колонке длиной 2,5 м, заполненной активированным древесным углем, при температуре 20°C с двуокисью углерода в качестве газа-носителя можно получить хорошее разделение смеси гелия, аргона, криптона и ксенона, но если в смеси присутствует неон, то он выходит вместе с гелием. Разделение аргона, криптона и ксенона на колонке с силикагелем при температуре 23°C осуществил Грин [151], а Берри [18] — на колонке с молекулярным ситом 5А при температуре 100°C .

Более важным, чем разделение смесей благородных газов, является выделение этих газов из смесей с другими, более обычными газами, времена удерживания которых близки к временам удерживания благородных газов. Примерами таких смесей являются: гелий — неон — водород, аргон — кислород, криптон — азот, а также ксенон — окись углерода. При использовании колонок с молекулярными ситами — материалом, часто применяемым при разделении обычных газообразных соединений, — такая смесь дает либо единственный составной хроматографический пик, либо пики, не полностью разделенные друг

от друга. Так, на хроматограммах, полученных с применением таких колонок, пик криптона располагается на расширенном заднем фронте пика азота, а пик ксенона — на расширенном заднем фронте пика окиси углерода. По этой причине в воздухе легче обнаружить ксенон, чем аналогичное количество криптона, и, наоборот, в избытке окиси углерода криптон легче обнаружить, чем ксенон.

При возникновении подобных трудностей разделение часто удается улучшить обычными способами: увеличением длины колонки, уменьшением скорости потока газа-носителя и понижением температуры колонки. При появлении перекрывающихся хроматографических пиков искомый компонент иногда удается определить, используя один или два других компонента в качестве газа-носителя. Так, из колонки с молекулярным ситом при комнатной температуре кислород и аргон выходят почти одновременно, но, применив очень длинную колонку и работая при низких температурах, эти газы удается разделить. Если кислород не интересует исследователя, то содержание аргона в анализируемой смеси можно определить, используя кислород в качестве газа-носителя [151]. Аналогичным образом в качестве газа-носителя можно использовать гелий при определении неона и азот — при определении криптона.

Для определения гелия в качестве газа-носителя можно использовать и водород, однако при этом следует учесть трудности, связанные с определением водородно-гелиевых смесей с применением катарометра (см. выше). Более эффективный способ определения гелия в присутствии водорода — применить длинную колонку для полного разделения этих газов. Филлипс и Оуэнс [139], например, применили для этой цели колонку длиной около 4,5 м, заполненную молекулярным ситом 5А. В качестве газа-носителя они использовали аргон, колонка работала при комнатной температуре. Как утверждалось в работе [139], при использовании катарометра предельно обнаруживаемая концентрация гелия составляла менее 0,01%. Попытки разделить изотопы гелия ^3He и ^4He на колонке длиной около 6 м, заполненной молекулярным ситом, были безуспешными.

Для повышения эффективности колонки вместо увеличения ее длины можно понизить температуру. Хроматограмма улучшенного таким способом разделения, полученная Крейчи и сотр. [120], приведена на рис. 56.

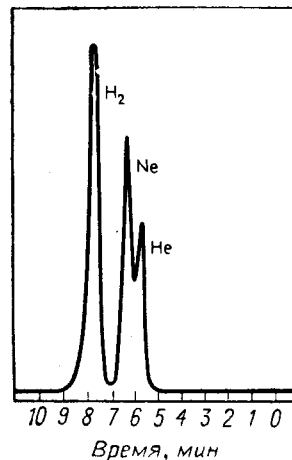


Рис. 56. Разделение смеси водорода, неона и гелия [120]. Колонка: заполнена молекулярным ситом 5 А; температура 22 °С; газ-носитель — аргон, 0,5 мл/с.

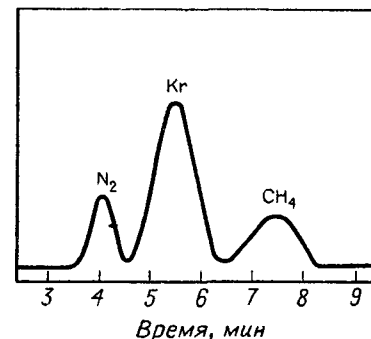


Рис. 57. Разделение смеси азота, криптона и метана [120]. Колонка: заполнена молекулярным ситом и древесным углем.

Длина колонки в работе [120] не указана, но при плотности насадки 0,8 г/мл вес использованного материала соответствует длине колонки примерно 17 м при ее диаметре около 0,3 см.

Аргон и кислород можно достаточно хорошо разделить при комнатной температуре. Для определения аргона в качестве газа-носителя вместо кислорода можно использовать водород и извлекать кислород из смеси реакцией каталитического сжигания водорода. Это нетрудно осуществить, используя установленный перед колонкой реактор с металлическим палладием на инертном носителе — целите. Вилсон и сотр. [152] применяли для разделения аргона и кислорода колонку длиной ~4,5 м с насадкой, состоящей из четырехфтористого углерода на огнеупорном кирпиче, работающую при температуре

—183°C. Разделение этих газов, а также отделение азота завершалось при этом менее чем за 10 мин*. Хавлена и Хатчинсон [153] применяли для разделения этих же газов трехсекционную колонку, работающую при температуре 110°C; первая секция имела длину около 2,7 м и была заполнена молекулярным ситом 5А, активированным при температуре 350°C в течение 1 ч, вторая — около 0,9 м и была заполнена материалом порapak Т зернением 80—100 меш, третья — примерно 1 м и была заполнена материалом порapak А зернением 80—100 меш, на который был нанесен хлористый палладий. Насадку третьей секции готовили испарением 50 мл смеси 10:1 ацетона и соляной кислоты, содержащей 1,5 г PdCl_2 и 7 г порapak Q. Через всю колонку пропускали поток водорода, нагретого до 180°C, до полного восстановления палладия в третьей секции. При разделении через колонку пропускали водород (газ-носитель) со скоростью 95 мл/с. Были получены следующие значения времени удерживания (мин): аргон — 2; азот — 3; кислород (в виде воды) — 5.

Из колонок с активированным древесным углем криптон выходит одновременно с метаном, а из колонок с молекулярным ситом 5А — с азотом. Применяя комбинированную насадку из древесного угля и молекулярного сита, можно добиться того, что криптон будет выходить в промежутке между этими газами. Соответствующая хроматограмма, полученная при использовании колонки, заполненной смесью древесного угля и молекулярного сита 10:1, приведена на рис. 57 [120].

Что касается других разделений, то важное значение имеет степень активации твердого адсорбента. Так, применив колонку с молекулярным ситом, Берри [18] получил значение времени удерживания криптона относительно времени удерживания азота, равное 1,18, а Крейчи и сотр. [120], осуществляя то же разделение, получили

* Применение в качестве неподвижной фазы бычьей или лошадиной крови позволило разделить кислород и аргон при обычных температурах. Разделение основано на реакции гемоглобина крови с кислородом и образовании оксигемоглобина [Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Шляхов А. Ф., Химия и технология топлив и масел, № 6, 7 (1962)]. — Прим. ред

значение 0,995 при содержании в молекулярном сите 2 вес. % воды.

В большинстве этих разделений для детектирования применяли катарометр; любой из этих газов можно детектировать и детектором по плотности. Для определения малых и следовых количеств неона, аргона, криптона и ксенона, но, конечно, не гелия можно применять и гелиевый ионизационный детектор Берри [96].

Пурер [154] описал определение примесей в газообразном гелии в концентрациях порядка миллиардных долей ($10^{-7}\%$). По этой методике примеси сначала концентрируют, пропуская гелий через ловушку с температурой жидкого гелия, а затем испаряют конденсат в колонку длиной около 4,8 м, заполненную молекулярным ситом 13Х. Этим методом удалось обнаружить неон, водород, аргон, кислород, криптон, азот, метан и ксенон*.

Либенберг [155] сообщил о количественном определении изотопа ^3He с использованием колонки длиной примерно 2,5 м, с внутренним диаметром около 7 мм, заполненной молекулярным ситом 5А зернением 24—50 меш и работающей при температуре 100°C. Для активации насадки через колонку предварительно пропускали ^4He , нагретый до 200°C; этот же газ использовали в качестве газа-носителя. Были получены следующие значения времени удерживания (мин): ^3He — 2; O — 4.

Пример 1 (см. пример 6 гл. 7)

Пример 2 [120]

Насадка: молекулярное сито 5А, 109 г^а

Температура: —78°C

Газ-носитель: аргон, 26,7 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): гелий—7,0; неон—8,8.

^а При плотности насадки 0,8 г/мл этим количеством можно заполнить колонку длиной ~ 18 м с внутренним диаметром ~ 3 мм. См. также пример 5 гл. 7, где приведены

* Для определения примесей в ряде случаев успешно используют теплодинамический метод. Развитие предложенного А. А. Жуховицким и Н. М. Туркельтаубом теплодинамического метода для определения примесей постоянных газов в аргоне и кислороде описано в работах: Генкин Ю. М., Шевелев Б. П., Газовая промышленность, 15, № 11, 49 (1970); Генкин Ю. М., Сазонов М. Л., Газовое дело, № 1, 19 (1971). — Прим. ред.

данные разделения смеси гелия, неона и водорода с применением такой же колонки при температуре 22 °С.

Пример 3 [120]

Насадка: 1 ч. активированного древесного угля и 10 ч. молекулярного сита 5А

Температура: комнатная

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): азот—4,0; криптон—5,5; метан—7,5

Пример 4 [119]

Размеры колонки: длина ~ 0,8 м, внутренний диаметр ~ 6 мм

Насадка: молекулярное сито 5А, 30—70 меш, активированное в течение 1 ч при температуре 300 °С

Температура: —72 °С

Газ-носитель: гелий, 100 мл/мин

Детектор: катарометр

Величина пробы: 10 мл

Время удерживания (мин): аргон—2,5; кислород—3,5

Пример 5 [151]

Размеры колонки: длина ~ 3 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: активированный древесный уголь, 20—40 меш

Температура: —196 °С

Газ-носитель: водород, 60 мл/мин

Детектор: катарометр

Удерживаемые объемы (мл): гелий—180; неон—360

Пример 6 [151]

Размеры колонки: длина ~ 3 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: силикагель (Davison), 20—40 меш

Температура: 23 °С

Газ-носитель: кислород 60 мл/мин

Удерживаемые объемы (мл): аргон—150; криптон—240; ксенон—840

Пример 7 [151]

Размеры колонки: длина ~ 3 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: молекулярное сито 5А, 20—40 меш

Температура: 23 °С до завершения выхода метана, затем повышена до 100 °С, для обеспечения выхода ксенона

Газ-носитель: кислород, 60 мл/мин

Детектор: катарометр

Удерживаемые объемы (мл): аргон—160; криптон—540; метан—660; ксенон—960

Пример 8 [152]

Размеры колонки: длина ~ 6,5 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: CF₄ на огнеупорном кирпиче

Температура: —183 °С

Газ-носитель: гелий

Детектор: катарометр

Величина пробы: 5 мл

Время удерживания (мин): азот—3; аргон—5,5; кислород—9

Другие примеры разделений смесей благородных газов имеются в работах [292—296].

ГЛАВА 9

Некоторые распространенные газы

КИСЛОРОД, АЗОТ, МЕТАН, ОКИСЬ И ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Разделению и последующему определению газов этой группы было посвящено больше исследований, чем любых других газов, за исключением, быть может, газообразных углеводородов. Частично это объясняется широким применением смесей, содержащих в различных пропорциях все или большинство из этих газов (часто вместе с водородом), а частично значением таких смесей в промышленности и вытекающей из этого потребностью в их быстром и точном анализе во все возрастающих масштабах. Вряд ли в какой-либо газообразной смеси или даже в практически чистом газе не содержится в виде примеси хотя бы один из пяти газов этой группы.

Разделение смесей газов этой группы

Не известно ни одной хроматографической насадки, которая обеспечила бы разделение при комнатной температуре смеси кислорода, азота и двуокиси углерода. Для полного разделения такой смеси необходимы по меньшей мере две насадки, хотя иногда при этом достаточно лишь одного детектора.

Для отделения кислорода от азота Гил-Ав и Херцберг-Минзли [156] предложили использовать гемоглобин крови человека или животного. Для этого кровь наносят на огнеупорный кирпич и хранят готовую колонку в атмосфере гелия. Это же разделение осуществляли на длинных колонках, заполненных соответствующим образом активированным древесным углем. Медисон [130], например, проводил такое разделение на колонке длиной около 7,5 м с гелием в качестве газа-носителя. Он получил следующие значения времени удерживания (мин): кислород—13—15; азот—15—18.

Чаще для разделения смеси кислорода и азота приме-

няют молекулярные сита, причем больше всего разделений было проведено с использованием молекулярного сита 5А. Быстрое разделение получают при этом с применением колонок длиной 1—2 м; если проба не содержит очень больших относительных количеств водорода, то такие колонки обеспечивают хорошее разделение смесей водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода, причем в указанном порядке эти газы и выходят из колонки. Двуокись углерода и водяной пар, содержащийся в большинстве газообразных проб, удерживаются колонкой, что приводит к постепенному снижению эффективности молекулярного сита. Как правило, это проявляется в постепенном уменьшении разделительной способности колонки по отношению к смеси кислорода и азота.

В большинстве случаев молекулярные сита тщательно сортируют по степени зернения и отбирают фракцию 40—100 меш. Бомбао [157] недавно описал применение «пудры» молекулярного сита для разделения смеси водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода. Одну весовую часть молекулярного сита 5А зернением менее 200 меш смешивали с 2 ч. красного хромосорба зернением 60—80 меш, помещали смесь в цилиндрический контейнер и катали этот контейнер в течение 18 ч. Затем просеивали, отбирали фракцию зернением 60—80 меш и заполняли ею хроматографическую колонку. Бомбао установил, что из 33% добавленного молекулярного сита 28% удерживалось на хромосорбе. Эффективность колонки с приготовленной таким образом насадкой оказалась в шесть раз выше эффективности колонки с молекулярным ситом зернением 60—80 меш, и при этом в два раза увеличились высоты хроматографических пиков (рис. 58).

Используя пудру из молекулярного сита, Фарре-Риус и Гишон [158] за 25 с разделили смесь кислорода, азота, метана и окиси углерода. Для получения пудры с размером частиц 315—400 мкм они промывали молекулярное сито водой, а затем декантировали мелкие частицы более легкой жидкостью. Полученную пудру сушили, активировали при температуре 400 °С и заполняли ею колонку обычным способом. Колонка имела длину 2 м, тем-

пературу 100 °С. В качестве газа-носителя использовали водород.

Широко применяют для разделения газов этой группы и древесный уголь. Рей [60] показал, что колонки с древесным углем можно использовать для разделения смесей водорода, окиси углерода и метана. Петтон и сотр. [159] показали возможность разделения смесей,

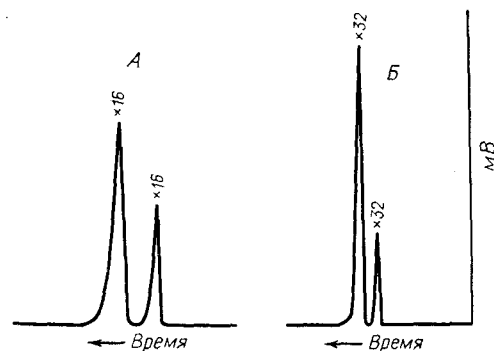


Рис. 58. Отделение кислорода от азота на поверхностно-слоином адсорбенте: порошок молекулярного сита 5А нанесен на твердый носитель хромосорб [157].

А — молекулярное сито зернением 60—80 меш; Б — «пудра» молекулярного сита на твердом носителе хромосорбе.

которые, кроме этих газов, содержат и двуокись углерода. Кислород и азот не разделяются в колонках средней длины. Аналогичное разделение смесей водорода, кислорода, азота, окиси углерода, метана и двуокиси углерода можно осуществить, применив колонки, заполненные подходящим образом активированным силикагелем. Пример такого разделения, описанный Борхемом и Мархоффом [128], приведен в гл. 7 (пример 4).

Из колонок с активированным древесным углем или силикагелем метан выходит после окиси углерода, а из колонок с молекулярным ситом — до окиси углерода. Комбинируя колонку с древесным углем или силикагелем с колонкой, заполненной молекулярным ситом, для

этих двух газов можно добиться любого значения времени удерживания в пределах, обусловленных выбранными неподвижными фазами. О подобной комбинации колонок, позволяющей улучшить разделение смеси водорода и кислорода, уже сообщалось выше, но эту комбинацию можно применять и в анализах проб, содержащих окись углерода, поскольку она позволяет уменьшить время удерживания, а следовательно, и увеличить высоту ее хроматографического пика. Такая комбинация необходима лишь в случаях, когда требуется определить и кислород, и азот, что вызывает необходимость применения молекулярного сита. Как уже было отмечено выше, при изготовлении колонок с двумя адсорбентами следует избегать таких комбинаций, при которых окись углерода и метан дают единственный составной хроматографический пик.

В лаборатории авторов данной книги разделение смесей водорода, кислорода, азота, окиси углерода и метана осуществляется за один цикл разделения с применением комбинированных колонок с молекулярным ситом и активированным древесным углем*. Определение присутствующей в смеси двуокиси углерода осуществляется проведением отдельного разделения на дополнительной колонке. Наиболее удобна для этой цели короткая дополнительная колонка, заполненная силикагелем или активированным древесным углем, но можно использовать и распределительные колонки с неподвижной жидкой фазой. В качестве неподвижных жидких фаз для отделения двуокиси углерода от остальных газов этой группы применяли ди-*n*-бутиловый эфир малеиновой кислоты, ди-2-этилгексилсебакат и гексаметилфосфорамид.

Еще один способ отделения двуокиси углерода от остальных газов рассматриваемой группы — программирование температуры колонки. Этот способ описал Грей-

* Оригинальный метод определения в изотермических условиях двуокиси углерода и низкокипящих газов, основанный на вакантохроматографии и явлении замещения, был предложен в работе: Шварцман В. П., Гельман Л. Г., Сазонов М. Л., Жуховицкий А. А., Газовая хроматография и ее применение в геохимических исследованиях. Труды ВНИГНИ, вып. 112, М., 1973, стр. 3. — Прим. ред.

вен [25]. Этим способом в лаборатории фирмы «W. G. Pye and Co. Ltd» была получена хроматограмма, приведенная на рис. 59. В этом разделении водород, кислород, азот и метан выходили из колонки при комнатной температуре, окись углерода и двуокись углерода — при на-

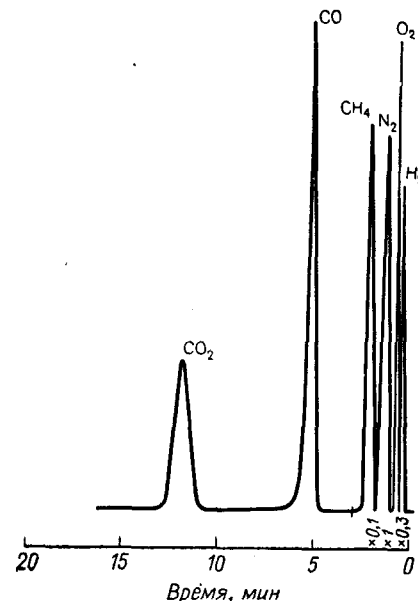


Рис. 59. Хроматограмма разделения компонентов рудничного газа [W. G. Pye and Co. Ltd].

Колонка: длина ~0,7 м заполнена молекулярным ситом 5А; детектор по сечению ионизации; газ-носитель — гелий; температура комнатная в течение 3 мин, затем программируется со скоростью 10 °С/мин.

гревании колонки со скоростью 10 °С/мин. Однако программирование температуры нельзя считать идеальным методом в тех случаях, когда требуется тщательный контроль температуры, например при обычных анализах.

Молекулярные сита не являются идеальными материалами насадки для разделений с программированием температуры, поскольку удерживаемый в колонке водяной пар может в результате повышения температуры выходить из хроматографической колонки в виде широкой

полосы, наложенной на полосы других компонентов смеси, и мешать идентификации других компонентов. По рекомендации Хортона [160] следует не только сушить колонку перед анализом при температуре 250 °С, но и выдерживать ее при этой температуре в течение 30 мин в конце каждого рабочего дня, даже в тех случаях, когда все анализы дня проводили при комнатной температуре. Рекомендуется, кроме того, перед вводом пробы в колонку подвергать ее двум циклам нагревание — охлаждение и хранить колонку герметически закрытой.

Существуют различные системы для разделения обычных газов и отделения их от других составляющих с использованием одного детектора и одной пробы. Некоторые из них упоминаются в гл. 15. Недавно к этим методам добавился еще один, описанный Обермиллером и Чарли [161]. В анализе этим методом пробу вводят сначала в колонку длиной около 3 м, заполненную порошком Q зернением 50—80 меш, при температуре 90 °С. Поток газа из этой колонки поступает в одну из двух ячеек катарометра. Азот, кислород, аргон и окись углерода выходят из колонки через 0,5 мин после ввода пробы в виде одной хроматографической полосы, затем выходит двуокись углерода (1 мин), сероводород (2,5 мин) и двуокись серы (5,75 мин). В процессе разделения и определения всех этих компонентов происходит разделение первой хроматографической полосы азота, кислорода, аргона и окиси углерода на второй колонке длиной около 6 м, заполненной порошком Q и имеющей температуру —70 °С. Из этой колонки разделенные компоненты выходят в следующем порядке: азот (10 мин), кислород (12 мин), аргон (13 мин) и окись углерода (16 мин). Детектирование этих компонентов осуществляется во второй ячейке катарометра. В качестве газа-носителя в обоих разделениях используют гелий. После выхода двуокиси серы из первой колонки меняют полярность сигналов катарометра, благодаря чему измерительной ячейкой становится вторая ячейка катарометра, в которую направляется газовый поток из второй колонки. Методы с применением нескольких колонок использовали также Соломон [162], Манка [163], а также Терри и Футрелл [164], которые при помощи системы из трех колонок и

двух детекторов вели анализ смеси постоянных газов и углеводородов.

Отделение газов данной группы от газообразных углеводородов осуществляется без труда. Из колонок с силикагелем или с активированным древесным углем углеводороды выходят после метана. Можно проводить такие разделения и на колонках, заполненных молекулярным ситом, из которых выходят только углеводороды с разветвленной цепью (плюс метан).

Некоторое внимание уделялось разделению изотопов этих газов. Бокола [165] осуществил разделение ^{18}O и ^{16}O в стеклянной колонке длиной 170 м с внутренним диаметром 0,28 мм. Внутренние стенки колонки были покрыты слоем кремния толщиной 10 мкм, температуру колонки поддерживали при —193 °С. Для образования слоя кремния стенки в течение 6 ч травили 20%-ным раствором NaOH при 100 °С, затем промывали для нейтрализации щелочи и активировали кремний, пропуская через колонку в течение 48 ч газ-носитель (азот), нагретый до 200 °С. Детектирование осуществляли электронозахватным детектором, азот продували со скоростью 50 мл/мин.

Брунер и Де-Хорсиа [166] разделили ^{14}N и ^{15}N (время удерживания 477 и 495 мин соответственно), используя в качестве насадки частично графитированную газовую сажу «Graphon». Колонка имела длину 6 см, внутренний диаметр 4 мм и температуру —196 °С. В качестве газа-носителя использовали смесь гелия и окиси углерода. Во избежание расширения задних фронтов хроматографических пиков газовую сажу обрабатывали 1% сквалана. Окись углерода, входившая в состав газа-носителя, действовала как дополнительный подвижный дезактиватор неподвижной фазы.

Газ-носитель

В большинстве описанных разделений в качестве газа-носителя применяют аргон или гелий. При использовании аргона не возникает ошибки, связанной с интерпретацией составного хроматографического пика аргона и кислорода как пика кислорода. В тех анализах, где не требуется определять водород, применение

водорода в качестве газа-носителя позволяет несколько повысить чувствительность.

Это увеличение чувствительности особенно важно при определении двуокиси углерода с применением катарометра. Аргон и двуокись углерода мало различаются по теплопроводности, и при использовании аргона в качестве газа-носителя чувствительность катарометра по отношению к двуокиси углерода оказывается очень небольшой. Немного большую чувствительность может обеспечить детектор по плотности, но обычно предпочитают заменить аргон водородом или гелием.

Используя водород или гелий в качестве газа-носителя и попеременно меняя ролями измерительную и сравнительную ячейки микрокатарометра, можно определить кислород, азот и двуокись углерода. Такую систему применяли для анализа газа, выделяющегося из осадков сточных вод, который подробнее описан в гл. 15. При таком анализе пробу газа сначала вводят в короткую хроматографическую колонку с силикагелем, в которой происходит отделение двуокиси углерода от всех остальных газов. Газовый поток из этой колонки поступает в одну из ячеек катарометра, а в другой ячейке, которая является сравнительной, в этот момент находится чистый водород. После этого двуокись углерода удаляют из потока, адсорбируя ее едкой щелочью, а остальные компоненты смеси разделяют на колонке с молекулярным ситом 5А и направляют для детектирования в ту ячейку катарометра, которая раньше работала в качестве сравнительной. Аналогичную систему описал Мортимер [168].

Детектирование

В большинстве анализов смесей, содержащих рассматриваемые здесь газы, для детектирования применяют катарометры с нагреваемыми нитями или с термисторами. Для определения незначительных количеств этих газов можно применять и детектор по плотности. Ни катарометр, ни детектор по плотности не пригодны для определения следовых количеств этих газов, за исключением особых случаев, когда анализ ведется в благоприятных для этого условиях. Схема электрической

части хроматографа, предназначенного для анализа смесей обычных газов, в которых эти газы являются основными или второстепенными компонентами, с использованием детектора по плотности на термисторах, приведена на рис. 29.

Выше уже отмечалась возможность применения для этой цели гелиевого ионизационного детектора конструкции Берри [96] и был приведен пример соответствующего анализа (пример 6 гл. 7). Для определения газов данной группы применяли также и высокочувствительный ионизационный детектор с кольцевой камерой малого объема и небольшой разностью потенциалов на электродах, описанный Шахиным и Липским [93]. Разделение и определение при помощи этого детектора некоторых газов с использованием аргона в качестве газа-носителя и предположительно колонки, заполненной молекулярным ситом, иллюстрирует рис. 60.

Для определения основных компонентов смесей неорганических газов применяли детектор по сечению ионизации [49]. Созданный позже более чувствительный вариант этого детектора способен обнаруживать очень небольшие количества постоянных газов, если велика их концентрация в анализируемом материале.

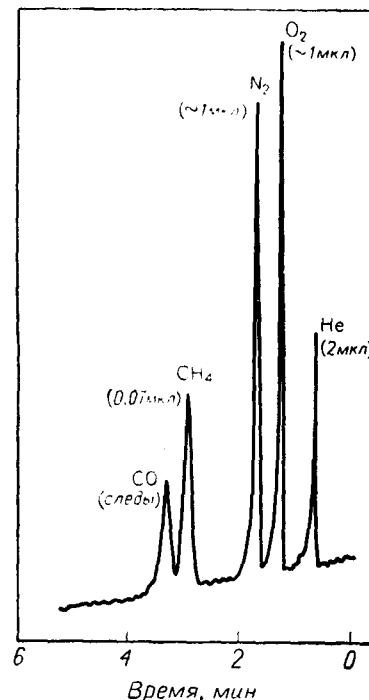


Рис. 60. Обнаружение некоторых распространенных газов при помощи аргонового детектора с кольцевой камерой [93]. Разность потенциалов на электродах детектора 1,34 В; газ-носитель — аргон; температура детектора 165 °С.

Для повышения эффективности обнаружения можно применить способ, заключающийся в том, что соединение, к которому детектор малочувствителен, превращают в соединение, по отношению к которому чувствительность детектора выше. Так, окись углерода и двуокись углерода можно превратить в метан каталитическим гидрированием в присутствии восстановленного никеля [169], а затем использовать для определения метана чувствительный пламенно-ионизационный детектор.

Примеры 1—5

(См. примеры 1—4 и 6 гл. 7)

Пример 6 [60]

Размеры колонки: длина 35 см, внутренний диаметр 4 мм

Насадка: активированный древесный уголь, 75—100 меш

Температура: 40 °C

Газ-носитель: азот

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): водород—2; метан—3; двуокись углерода—5; этилен—12; этан—17

Пример 7 (из литературы, изданной фирмой «W. G. Pye and Co. Ltd»)

Хроматограф: модель «Pye Panchromatograph»

Размеры колонки: длина ~ 3,6 м

Насадка: молекулярное сито 5A

Температура: комнатная в течение 3 мин, затем программирование со скоростью 10 °C/мин

Газ-носитель: гелий

Детектор: по сечению ионизации

Время удерживания (мин): водород—0,3; кислород—0,6; азот—1,5; метан—2,5; окись углерода—5; двуокись углерода—12

ГЛАВА 10

Газообразные углеводороды

Газообразные углеводороды — обычные составляющие многих газообразных смесей, и их определение имеет довольно важное значение в промышленности. Использование в качестве бытового топлива природного газа вместо более привычного каменноугольного газа вызвало более широкое применение газовой хроматографии для его анализа и особенно его углеводородных компонентов. Быстрому развитию этого направления газовой хроматографии несомненно способствовала также и важность анализа углеводородных фракций выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, дымовых газов, газов в канализационных системах и многих других газообразных смесей.

РАЗДЕЛЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТОВ

Разделение отдельных углеводородов с использованием силикагеля было описано еще в 1942 г. [170], а с использованием активированного древесного угля в 1947 г. [171], т. е. еще прежде, чем газовая хроматография развилась в самостоятельный метод. В первых газохроматографических экспериментах с использованием этих материалов получались очень несимметричные хроматографические пики. Некоторое улучшение формы пиков наступило при добавлении к твердому адсорбенту небольших количеств (обычно ~ 1,5%) жидкости, такой, как сквалан [172]. В результате такого добавления, описанного Эггертсеном и сотр. [172], не только получались острые и более симметричные хроматографические пики, но и уменьшались времена удерживания компонентов смеси. Оба адсорбента — силикагель и активированный древесный уголь — и в настоящее время широко ис-

пользуют для разделения углеводородов с углеродным числом 1—3, особенно в тех случаях, когда, помимо углеводородов, требуется определить присутствие в смеси неорганических газов.

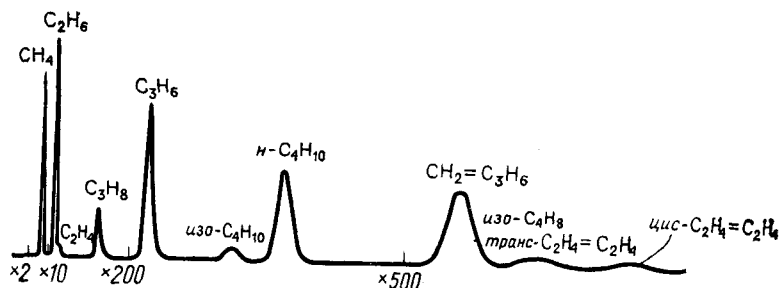


Рис. 61. Хроматограмма разделения компонентов углеводородной фракции «остаточного» газа.

Колонка заполнена модифицированной окисью алюминия; детектор пламенно-ионизационный; температура 25 °C; газ-носитель — смесь азота и водорода.

Для разделения углеводородов C_1 — C_5 чаще применяют колонки, заполненные активированной окисью алюминия с добавлением небольшого количества какой-либо модифицирующей жидкости. При использовании активированной окиси алюминия, имеющейся в продаже, без такой жидкости получают хроматографические пики с сильно расширенными задними фронтами, как и при использовании силикагеля или древесного угля. Модификацию окиси алюминия жидкостями изучали независимо друг от друга Скотт [23] и Хеветт [24], работы которых уже упоминались (гл. 3). В лаборатории авторов данной книги в течение многих лет применяют колонки с окисью алюминия и жидким парафином, приготовленные по способу Хеветта, и до сих пор не наблюдается ухудшения ее свойств. Хроматограмма разделения газа, полученная на такой колонке, приведена на рис. 61. В исследуемой смеси не было всех углеводородов от C_1 до C_4 , но колонка позволяет разделить эти углеводороды, за исключением изобутана и *транс*-бутена-2, которые дают общий хроматографический пик.

Разделение углеводородов C_1 — C_4 при комнатной температуре требует 48 мин. Для разделения смесей, содержащих и углеводороды C_5 , температуру колонки обычно повышают до 50 °C.

Мак-Таггарту и сотр. [173] удалось разделить смесь парафинов и олефинов до C_4 , а также изо-, *n*-пентанов и 1,3-бутадиена (всего 14 углеводородов) менее чем за 11 мин. Стеклоанная колонка имела длину около 12 м, внутренний диаметр примерно 3 мм; колонку заполняли окисью алюминия, модифицированной водой, и работала она при температуре 80 °C. Значения времени удерживания разделенных компонентов приведены в *примере 9* в конце данной главы.

Якобс [174] осуществил разделение за 11 мин углеводородов C_1 — C_{10} , содержащихся в выхлопных газах автомобильных двигателей, и менее чем за 3 мин — почти полное разделение четырнадцати углеводородов C_1 — C_4 . Колонка в этом случае имела длину около 45 м, внутренний диаметр примерно 2,5 мм. Внутренние стенки колонки были покрыты слоем силиконового масла DC 200. В качестве газа-носителя использовали гелий, скорость потока 4 мл/мин. Температуру колонки программировали от —55 до 140 °C со скоростью 10 °C/мин.

За исключением метана, все газообразные нормальные углеводороды парафинового ряда поглощаются в колонках с молекулярными ситами при комнатной температуре, а углеводороды с разветвленными цепями выходят из таких колонок. Это необычное разделение трудно осуществить другими способами. При более высоких температурах углеводороды с неразветвленной цепью выходят из колонки и их можно определять обычными способами. О подобном разделении сообщил Хортон [160]. В описанном им разделении из колонки с молекулярным ситом 5A при комнатной температуре выходили водород, кислород, азот, метан и окись углерода, а при программировании температуры колонки до 300 °C выходили этан, этилен, пропан, ацетилен и бутан.

Для разделения углеводородов применяли и хромосорб 102. На рис. 62 приведена соответствующая хроматограмма [175] разделения углеводородов C_1 — C_5 , содержащихся в природном газе.

Помимо использования капиллярных колонок для быстрого анализа углеводородов, их иногда применяют для разделения соединений, замещенных дейтерием или тритием. Так, на стеклянной колонке длиной 35 м с внут-

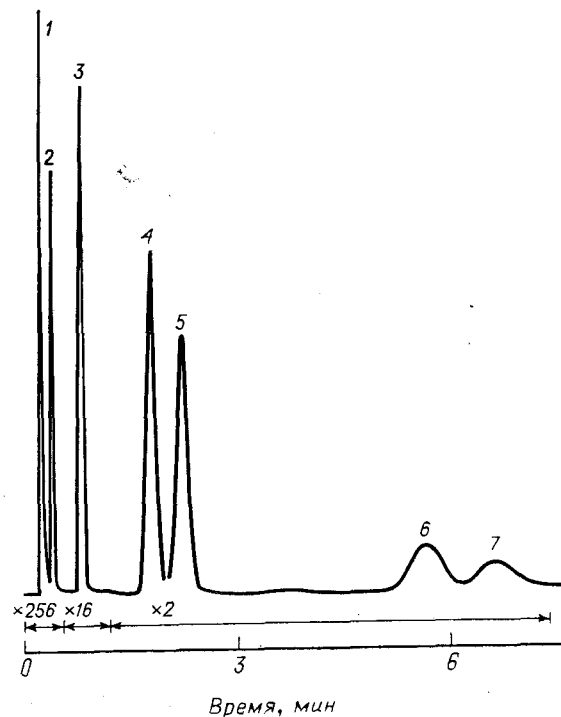


Рис. 62. Разделение смеси газообразных углеводородов на адсорбенте хромосорб 102 [175].

Газ-носитель — гелий, 58 мл/мин; детектор пламенно-ионизационный; температура 100 °С; объем пробы 50 мкл.

ренним диаметром 0,3 мм Брунер и Картони [176] осуществили разделение CH_4 (180 мин), CH_3D (188 мин), CH_2D_2 (192 мин), CHD_3 (195 мин) и CD_4 (198 мин). Перед проведением разделения внутренние стенки колонки травили 20%-ным раствором едкого натра в течение 6 ч

при температуре 100 °С. Разделение проводили при температуре —180 °С, в качестве газа-носителя использовали азот.

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Для разделения газообразных углеводородов широко применяли как газоадсорбционную, так и газожидкостную, или распределительную, хроматографию. В литературе описано большое число жидких фаз, позволяющих осуществлять такие разделения, причем выбор подходящего твердого адсорбента или жидкой фазы в значительной степени определяется природой анализируемой смеси углеводородов и требованиями к конкретному разделению. Так, при использовании неполярной или почти неполярной жидкой фазы разделенные компоненты выйдут из колонки в порядке возрастания их точек кипения. Такие жидкие фазы идеальны для разделения смесей насыщенных углеводородов парафинового ряда, но не для разделения, например, смеси изобутана (т. кип. —6,9 °С) и бутена-1 (т. кип. —6,3 °С) [57].

При использовании полярных жидких фаз более летучие олефины удерживаются в колонке дольше, чем соответствующие алканы, что объясняется большей растворимостью ненасыщенных соединений в полярных жидкостях. Так, при использовании в качестве жидкой фазы диметилсульфолана пропан (т. кип. —42,1 °С) выходит из колонки перед пропиленом (т. кип. —47,7 °С), а углеводороды C_4 выходят в следующем порядке: изобутан, *n*-бутан, бутен-1 плюс изобутан, *транс*-бутен-2, *цис*-бутен-2, бутadiен. Для разделения изобутана и бутена-1 требуются колонки длиной по меньшей мере 15 м [177].

Более точную идентификацию компонентов смесей газообразных углеводородов часто удается обеспечить, применяя комбинации колонок с полярными и неполярными жидкими фазами. Так, Фредерикс и Брукс [177] использовали комбинацию двух последовательно соединенных колонок с диизодецилфталатом и диметилсульфоланом в качестве жидких фаз. В литературе описаны и другие комбинации жидких фаз в случае использования двух колонок.

Как сообщал Бредфорд [36] хорошее отделение насыщенных углеводородов парафинового ряда от олефинов можно обеспечить, используя β,β -оксидипропионитрил или раствор нитрата серебра в подходящем глико-

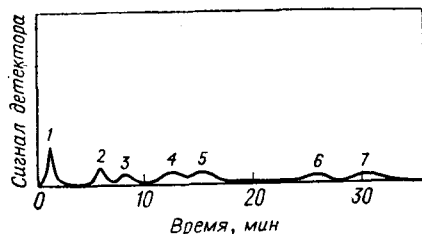


Рис. 63. Разделение ненасыщенных углеводородов при помощи раствора нитрата серебра в этиленгликоле в качестве неподвижной фазы [37].

1 — парафины; 2 — пропadiен; 3 — *транс*-бутен-2; 4 — пропилен; 5 — изобутен; 6 — *цис*-бутен-2; 7 — бутен-1.

ле. Из колонки с раствором нитрата серебра в качестве жидкой фазы углеводороды парафинового ряда выходят в виде одной составной хроматографической полосы до того, как начинают выходить разделенные олефины. Олефины C_4 выходят из такой колонки в следующем порядке: *транс*-бутен-2 *цис*-бутен-2, бутен-1, бутadiен-1,3. Соответствующая хроматограмма приведена на рис. 63 [37]. Поскольку гликоли очень гигроскопичны, используемые при этом разделении газ-носитель и образец должны быть абсолютно сухими, иначе понизится разделительная способность колонки. По этой причине Ван де Краатс [57] предпочитает использовать для таких разделений раствор серебра не в гликоле, а в бензилцианиде.

Применив распределительную колонку длиной около 48 м с внутренним диаметром примерно 3,5 мм и с насадкой, состоящей из хромосорба Р, покрытого раствором нитрата серебра в этиленгликоле, Ли и Роулэнд [178] разделили смесь $CH_2=CH_2$ и $CH_2=CHT$, а также смесь $CH_2T-CH=CH_2$ и $CH_3-CT=CH_2$. Температура колонки в этих разделениях была равна $0^\circ C$, скорость

потока газа-носителя (гелия) — $0,46$ мл/с. Смесь $CH_3-CH=CHT$ и $CH_3-CT=CH_2$ в этих условиях разделить не удалось.

В качестве неподвижных фаз для разделения углеводородов использовали и другие жидкости, такие, как диметилсульфоксид и сульфолан, которые удерживают ненасыщенные олефины и углеводороды с тройными связями сильнее, чем диметилсульфолан; гетероциклические основания, такие, как хиолин и изохиолин, которые применяют для отделения нормальных углеводородов от углеводородов с разветвленными цепями; диметилформамид, который можно использовать лишь при низких температурах ($0^\circ C$), обеспечивает полное разделение всех углеводородов C_4 , а также γ -бутиролактон и адипонитрил.

Мак-Кенна и Айллмен [179] обнаружили, что полное разделение углеводородов C_4 обеспечивает смесь пропиленкарбоната с глутаронитрилом. При этом, однако, наблюдается частичное наложение хроматографических пиков углеводородов C_5 на пики углеводородов C_4 . Комбинируя газожидкостную и газоадсорбционную хроматографии путем использования колонки, заполненной окисью алюминия с адсорбированным на них пропиленкарбонатом, можно разделить почти все углеводороды C_4-C_5 . Хроматограмма, полученная Мак-Кенной и Айллменом [180] на такой колонке, приведена на рис. 64.

Ацетилен легко отделяется от других углеводородов почти во всех газожидкофазных хроматографических колонках. Конторович и сотр. [181] описали разделение смеси метилацетилена, винилацетилена и диацетилена на колонке с насадкой, состоящей из дибутилфталата на огнеупорном кирпиче. Если бы в смеси присутствовали насыщенные углеводороды C_4 и C_5 и углеводороды олефинового ряда, то они, по-видимому, мешали бы этому разделению. Более исчерпывающее разделение алканов, олефинов и ацетиленов осуществили Вигдергауз и сотр. [182], используя систему двух колонок с переключением. Первая колонка содержала насадку, состоящую из диизобутилфталата на огнеупорном кирпиче, вторая — 30% сульфолана также на огнеупорном кирпиче.

Ацетилен и углеводороды ацетиленового ряда, особенно диацетилен C_4H_2 , имеют тенденцию полимеризоваться с образованием взрывчатых ацетилидов некоторых металлов. По этой причине следует по возможности

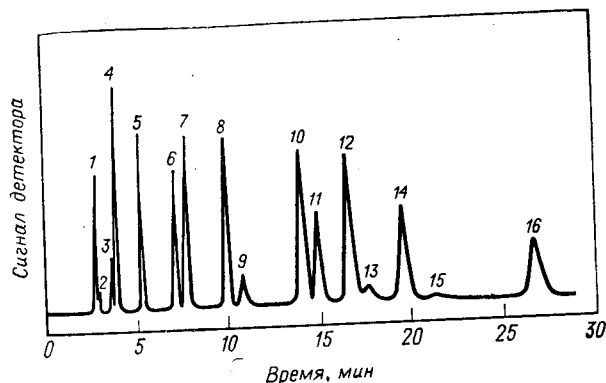


Рис. 64. Разделение газобразных углеводородов при помощи окиси алюминия, модифицированной пропиленкарбонатом [180].

1 — воздух; 2 — метан; 3 — этан; 4 — этилен; 5 — пропан; 6 — пропилен; 7 — изобутан; 8 — н-бутан; 9 — неопентан; 10 — бутен-1; 11 — изобутен; 12 — транс-бутен-2; 13 — изопентан; 14 — цис-бутен-2; 15 — н-пентан; 16 — бутадиен-1,3.

избегать использования меди или бронзы при изготовлении колонок или других частей газопроводной системы.

Незаполненные (открытые) трубчатые колонки, или, как их привыкли называть, капиллярные колонки, тоже используют для разделения газобразных углеводородов, причем в основном для ускорения анализа, хотя они обеспечивают и более эффективное разделение. Применение капиллярных колонок для разделения углеводородов C_4 и выше описали Скотт и Камминг [42], а для разделения низших углеводородов — Аверилл и Эттре [183].

Для разделения газобразных углеводородов использовали и газоадсорбционную капиллярную колонку, представляющую собой алюминиевую трубку с внутренним диаметром примерно 0,06 мм, стенки которой изнут-

ри были покрыты пленкой окиси алюминия [184]. Такие колонки могут работать при повышенных температурах, хотя в описанном разделении этого и не требовалось.

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В большинстве первых хроматографических определений газобразных углеводородов для детектирования применяли катарометры. Помимо того, что катарометры имеют лишь среднюю чувствительность, их недостатком при определении углеводородов является еще и то, что они реагируют на неорганические компоненты анализируемой смеси. Этот недостаток не столь важен, если из органических соединений в смеси присутствуют лишь метан, этан и этилен, поскольку эти соединения достаточно хорошо отделяются от неорганических газов на короткой колонке, заполненной активированным древесным углем или силикагелем. Однако при разделении и определении углеводородов C_3 — C_4 с использованием распределительной колонки или колонки с модифицированной окисью алюминия неорганические газы, присутствующие в образце, могут мешать определению метана и углеводородов C_2 .

По этой причине для определения газобразных углеводородов обычно используют детекторы, которые не имеют заметной чувствительности к неорганическим газам. Если в смеси имеется заметное количество углеводородов, то лучше всего использовать пламенный детектор с термопарой конструкции Скотта. При малых концентрациях углеводородов можно использовать пламенно-ионизационный детектор, который особенно чувствителен к газобразным углеводородам, прост в обращении и стабилен в работе. Пламенно-ионизационный детектор широко применяли для определения углеводородных соединений в таких непохожих смесях, как выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, дымовые газы, газы канализационных систем, газы процессов переработки нефти и топливные газы всех видов.

Еще один детектор, который применяют в анализах газобразных углеводородов, — газовая бюретка или детектор Янака. В анализах с применением этого детекто-

ра в качестве газа-носителя используют двуокись углерода. При этом объем газов, выходящих из колонки, определяется путем абсорбции на выходе водным раствором едкого кали (см. гл. 4).

Пример 1 [133]

Размеры колонки: длина ~ 3 м, внутренний диаметр ~ 4,7 мм
Насадка: окись алюминия, 100—120 меш, модифицированная 4 вес. % жидкого парафина
Температура: комнатная
Газ-носитель: смесь 75% водорода и 25% азота, 15 мл/мин
Детектор: пламенно-ионизационный
Самописец: 1 мВ (полная шкала)
Величина пробы: 1 мл неорганических газов, содержащих 2% газообразных углеводородов
Время удерживания (мин): метан—1,0; этан—2,0; этилен—2,8; пропан—5,0; пропен—9,0; изобутан—16,0; *n*-бутан—20,0; бутен-1—33,0; изобутан+*транс*-бутен-2—40,0; *цис*-бутен-2—47,0

Пример 2 [23]

Размеры колонки: длина ~ 3 м, внутренний диаметр 4 мм
Насадка: окись алюминия, 100—150 меш, плюс 2 вес. % силиконового масла и воды
Температура: 17 °C
Газ-носитель: водород, 16 мл/мин
Детектор: пламенный с термопарой
Время удерживания (мин): метан—3,0; этан—4,0; этилен—4,5; пропан—7,5; ацетилен—8,5; пропен—10,5; изобутан—15,0; *n*-бутан—17,0; бутен-1—25,0; изобутен+*транс*-бутен-2—27,5; *цис*-бутен-2—30,0; бутадиен—33,0

Пример 3 [184]

Размеры колонки: длина ~ 15 м, внутренний диаметр ~ 0,5 мм
Насадка: окись алюминия, толщина пленки ~ 0,005 мм
Температура: 100 °C
Газ-носитель: двуокись углерода, 2 мл/мин
Детектор: пламенно-ионизационный
Величина пробы: 5 мл природного газа через делитель потока в отношении 1:141
Время удерживания (мин): метан—2,0; этан—2,2; пропан—3,0; изобутан—4,8; *n*-бутан—5,3; неопентан—9,0

Пример 4 [57]

Размеры колонки: длина 6 м, диаметр 6 мм
Насадка: 30% жидкого парафина на носителе стерхамол, 50—80 меш
Температура: 30 °C
Газ-носитель: двуокись углерода, 3 л/ч
Детектор: катарометр
Величина пробы: 5 мл
Время удерживания (мин): метан—3,5; ацетилен—4,5; этилен—5,2; этан—6,3; пропен—12,0; пропан—13,0 (за исключением ацетилена, разделенные компоненты выходили из колонки в порядке возрастания их температур кипения)

Пример 5 [185]

Размеры колонки: длина ~ 26,4 м, диаметр ~ 4,4 мм
Насадка: 30% диметилсульфолана на кирпиче, зернением 30—40 меш
Температура: 20 °C
Газ-носитель: аргон, давление ~ 5 атм
Детектор: аргонный ионизационный
Величина пробы: 10 мл
Время удерживания (мин): пропан—7,5; пропен—11,0; ацетилен—14,5

Пример 6 (см. пример 4 гл. 7)

Пример 7 (см. пример 6 гл. 7)

Пример 8 [181]

Размеры колонки: длина 2 м, диаметр 7 мм
Насадка: 23% дибутилфталата на термоизоляционном кирпиче
Температура: комнатная
Газ-носитель: воздух, 8 л/ч
Детектор: пламенный с термопарой
Время удерживания (мин): ацетилен—2,0; метилацетилен (пропин)—3,5; винилацетилен—6,0; диацетилен (бутадиен)—25

Пример 9 [173]

Размеры колонки: стеклянная, длина ~ 13 м, внутренний диаметр ~ 3 мм
Насадка: γ -окись алюминия, модифицированная водой
Температура: 80 °C
Газ-носитель: водород, пропущенный сквозь слой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 30 °C
Детектор: пламенно-ионизационный
Величина пробы: 0,25 мл через делитель потока в отношении 1:500
Время удерживания (мин): метан—1,2; этан—1,5; этилен—1,7; пропан—2,2; пропен—3,0; изобутан—3,8; *n*-бутан—4,2; бутен-1—6,1; *транс*-бутен-2—6,4; изобутен—6,7; *цис*-бутен-2—7,3; изопентан—8,0; бутадиен-1,3—10,5

Другие примеры разделения газообразных углеводородов имеются в работах [297—299].

Азотистые соединения

ОКИСЬ АЗОТА, ДВУОКИСЬ АЗОТА, ЗАКИСЬ АЗОТА,
АММИАК, ЦИАН И ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД

Закись азота относительно инертна, и ее отделение от других инертных газов и определение методом газовой хроматографии не представляет особых трудностей. Остальные рассматриваемые здесь газы активны, и количественное определение или идентификация их требует особого внимания. При анализе химически активных соединений* методом газовой хроматографии необходимо тщательно выбирать материал для изготовления колонки, материал и степень активации насадки, а также «чувствительность» насадки.

Было замечено, что чувствительность насадки по отношению к большинству химически активных соединений возрастает при последовательных добавлениях этих соединений в колонку до тех пор, пока не будут получаться воспроизводимые результаты. Это возрастание чувствительности можно ускорить путем «кондиционирования» колонки, которое заключается в добавлении в колонку большого количества данного соединения, достаточного для получения воспроизводимых результатов за один

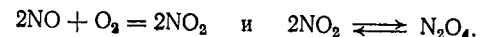
* Особенности хроматографического разделения агрессивных неорганических соединений рассмотрены в ряде обзоров: *Другов Ю. С.*, сб. «Охрана труда и техника безопасности, очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности», вып. 4, 22 (1974); *Бражников В. В., Гурьев М. В., Сакодинский К. И.*, сб. «Газовая хроматография», вып. 7, НИИТЭХИМ, М. (1967), стр. 27; *Douglas A. G.*, J. Chromatogr. Sci., 9, 742 (1971). В некоторых случаях для анализа агрессивных газов можно использовать и серийные приборы после необходимой модификации дозатора, колонок и детектора. Так, хроматограф ХЛ-4 с латунным катарометром и нитями из кобальта после замены колонок, дозатора и коммуникаций стеклянными или тефлоновыми надежен в работе более трех лет при температурах 20—80 °С. Этот прибор использовали для анализа хлора, окислов азота и других агрессивных соединений. [*Другов Ю. С.*, Методы анализа и контроля производства в химической промышленности, вып. 5, 11, 1970]. — *Прим. ред.*

цикл разделения. Такое кондиционирование осуществляют непосредственно перед проведением анализа; если и после этого в течение длительного времени не получается воспроизводимых результатов, то может потребоваться дополнительное кондиционирование. В некоторых случаях даже при проведении последовательных анализов может потребоваться кондиционирование колонки перед каждым определением.

Необходимость кондиционирования насадочной хроматографической колонки объясняют обычно наличием зон обратной хемисорбции на стенках колонки и особенно в материале насадки. Если эти зоны блокированы, то в колонке протекает обычный процесс физической адсорбции. При кондиционировании и происходит блокирование (часто лишь временное) этих зон абсорбирующим на них газообразным материалом.

Окись азота NO

Определение окиси азота методом газовой хроматографии осложняется существованием равновесия между окисью азота и двуокисью азота в присутствии воздуха или кислорода и димеризацией двуокиси



Для хроматографического анализа окиси азота наиболее часто используют молекулярное сито 5А. Было замечено, что адсорбция окиси азота на молекулярном сите 5А является хорошим примером адсорбции, при которой время удерживания (или удерживаемый объем) зависит от количества адсорбированного вещества. Такая зависимость для колонки длиной около 1,7 м, заполненной активированным обычным способом молекулярным ситом, приведена на рис. 65 и 66. Времена удерживания кислорода и азота для этой колонки равны соответственно 0,8 и 1,2 мин. В качестве газа-носителя использовали аргон, детектирование осуществляли аргоновым ионизационным детектором [186].

Применение аргонового ионизационного детектора позволило определять много меньшие количества окиси

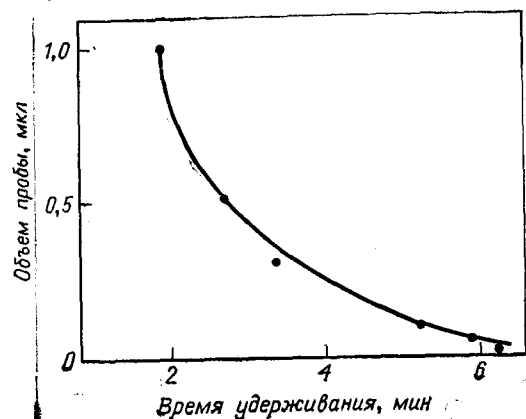


Рис. 65. Зависимость времени удерживания окиси азота от величины пробы.
Колонка: заполнена молекулярным ситом 5А; детектор — аргонный ионизационный.

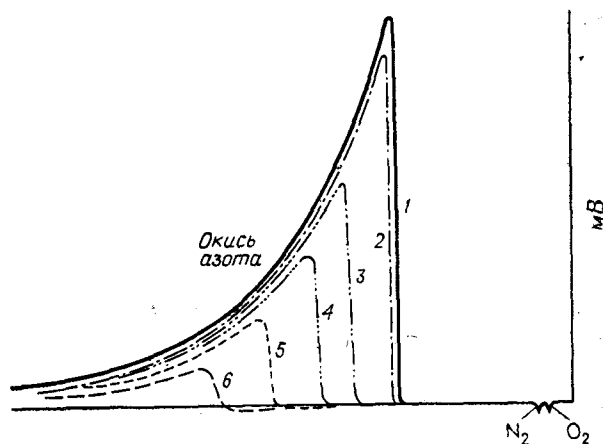


Рис. 66. Хроматограммы, показывающие зависимость сигнала детектора от размера пробы окиси азота.
1 — 1 мкл окиси азота; 2 — 0,8 мкл; 3 — 0,5 мкл; 4 — 0,4 мкл; 5 — 0,2 мкл; 6 — 0,1 мкл.

азота, чем это было возможно ранее. Для облегчения работы очень небольшие пробы (рис. 65 и 66) разбавляли аргоном. Стеклоанальная колонка, заполненная молекулярным ситом, работала при температуре 100 °С. Для кондиционирования колонки в нее перед анализом вводили 170 мкл окиси азота. Позже было замечено, что сигнал детектора, хотя и стабильный для пробы данной величины, становился больше, если колонку кондиционировали не окисью, а двуокисью азота. Удовлетворительного объяснения этого явления пока не найдено.

В присутствии кислорода наблюдалось некоторое окисление окиси азота в хроматографической колонке. Этот эффект проявлялся заметно меньше для малых проб окиси азота, а для проб менее 0,05 мкл окисления вообще не наблюдалось.

Дитц [187] предотвратил расширение задних фронтов хроматографических пиков окиси азота предварительной обработкой насадки колонки. Молекулярное сито 5А, использовавшееся в качестве насадки, нагревали в течение 20 ч в вакууме при температуре 300 °С для удаления воды и активирования. Затем через колонку с насадкой пропускали гелий для уменьшения количества адсорбированного в ней кислорода, после чего в нее направляли небольшой поток окиси азота. Через 1 ч после этого температуру колонки понижали до 20 °С и еще в течение 30 мин пропускали окись азота. Затем колонку продували гелием для удаления избытка окиси азота. После продувки в колонку подавали кислород для превращения оставшейся в ней окиси азота в двуокись, причем в течение первых 30 мин температуру потока кислорода поддерживали при 25 °С, а в течение последующих 30 мин — 100 °С с тем, чтобы обеспечить полное превращение окиси азота в двуокись. В анализе на обработанной таким образом колонке в качестве газа-носителя использовали гелий.

Наиболее значительным достижением в анализе окислов азота, и особенно окиси азота, было использование в качестве насадки пористых полимеров типа порapak. На рис. 67 приведена хроматограмма разделения смеси, содержащей окись и закись азота, на которой особенно отчетливо видно хорошее отделение закиси азо-

та от двуокиси углерода. Для этого разделения применяли колонку длиной около 3,6 м, заполненную порпаком Q. Температура колонки была равна 27°C. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость потока газа-носителя была равна 50 мл/мин.

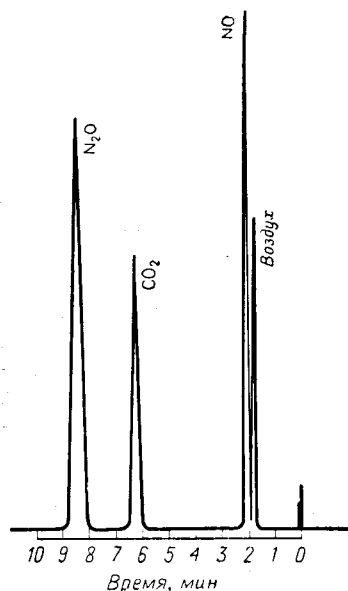


Рис. 67. Разделение смеси оксидов азота и двуокиси углерода на носителе порпак Q.

Колонка: длина ~4 м; температура 27°C; газ-носитель — гелий, 50 мл/мин.

разделении смеси кислорода (вместе с азотом), азота, окиси азота и окиси углерода (в порядке выхода из колонки) температура была равна температуре смеси твердой уголекислоты и ацетона. В качестве газа-носителя в этих разделениях использовали гелий.

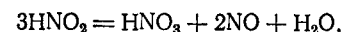
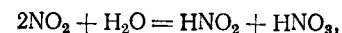
Стандартные смеси окиси азота и воздуха. Реакция окиси азота с кислородом, в результате которой образуется двуокись азота, описывается кинетическим уравнением третьего порядка; наиболее интенсивно эта реакция идет в момент введения чистой окиси азота в боль-

Для отделения окиси азота от других неорганических газов применяли колонки, заполненные силикагелем [188], правда, Смит и Кларк [189] сообщали, что их попытки использовать силикагель были неудачными. Неудачными были и попытки использовать для такого разделения окись алюминия и бентонит. Однако Жульчевски и Хигуши [190] успешно применяли силикагель для этой цели и, кроме того, без труда разделяли смесь окиси азота и двуокиси углерода на колонке длиной около 1,8 м. В качестве газа-носителя в последнем разлении использовали гелий, температура колонки была комнатной. При

шой избыток воздуха. Приготовленные таким образом сильно разбавленные пробы окиси азота относительно стабильны. Для уменьшения происходящего при этом начального окисления окиси азота Зальцман и Гильберт [191] сначала готовили смесь 1% окиси азота с азотом, а затем уже разбавляли эту смесь воздухом. Аналогично поступали Киппинг и Джеффри [186] с той лишь разницей, что на первой стадии разбавления они готовили смесь окиси азота с аргоном.

Двуокись азота NO_2

Известно, что двуокись азота не выходит из колонок, заполненных молекулярным ситом. Грин и Паст [192] теоретически и практически показали, что при введении двуокиси азота в колонку с молекулярным ситом происходит реакция двуокиси с присутствующей в насадке водой. В результате реакции образуется окись азота, объем которой равен $\frac{1}{3}$ объема введенной двуокиси азота. Хроматографический пик образующейся окиси азота идентичен хроматографическому пику, обусловленному введением в колонку эквивалентного количества окиси азота:



Авторы данной книги установили, что высушенное в течение достаточного времени молекулярное сито теряет способность реагировать таким образом с двуокисью азота. После продолжительной сушки теряется способность такой колонки и к разделению окиси азота.

Тот факт, что один объем окиси азота образуется из каждого трех объемов двуокиси азота, Грин и Паст [192] установили при анализе проб этого химически активного газа порядка нескольких миллилитров. На пробах того же порядка этот факт подтвердили Смит и Кларк [189]. Киппинг и Джеффри [186] установили, что это отношение объемов окиси азота и двуокиси азота сохраняется и для проб менее микролитра. Как и в анализах окиси азота, в этих исследованиях применяли аргоновый иони-

зационный детектор. Молекулярное сито тщательно активировали и заполняли им стеклянную колонку. Успешно проводили такие определения, используя колонки из алюминия.

Для количественного определения миллионных долей двуокиси азота в азоте и кислороде Моррисон и сотр. [193] использовали электрозахватный детектор. Величина пробы анализируемого газа 0,5 мл. Отделение двуокиси азота от других компонентов смеси, и особенно от кислорода, осуществляли на колонке с насадкой из 10% жидкой фазы SF 96 (метилсиликоновое масло) на носителе фторопак 80.

Бетеа и Адамс [194] описали отделение окиси азота от двуокиси азота на колонке длиной около 6 м, заполненной древесным углем, содержащим 2 вес. % сквалана. Температура колонки была равна 22°C. Скорость потока газа-носителя (гелия) была равна 66 мл/мин. Двуокись азота выходила из колонки спустя 7 мин после введения пробы, а окись азота — спустя 9 мин. Для детектирования использовали катарометр.

Закись азота N_2O

Каждый из трех твердых адсорбентов — силикагель [188, 190], активированный древесный уголь [189] и молекулярное сито [25] — использовали для отделения закиси азота от других неорганических газов. Сообщалось, кроме того, что разделение смеси кислорода, закиси азота и двуокиси углерода за 1 мин обеспечивает колонка длиной около 6 м, заполненная смесью 20:80 диметилсульфоксида с твердым носителем силоцелом. Хроматограмма разделения смеси некоторых неорганических газов на колонке с силикагелем длиной около 1,8 м приведена на рис. 68.

Смит и Кларк [189] сообщили, что при введении в колонку с силикагелем закиси азота и двуокиси углерода не в смеси, а порознь их времена удерживания слегка различаются, но при введении смеси этих газов получается общий хроматографический пик без каких-либо признаков разделения. Джеффри и Киппинг наблюдали лишь частичное разделение смеси закиси азота и дву-

окиси углерода на колонке с силикагелем длиной около 1,8 м и по этой причине предпочитали проводить это разделение, используя колонки с древесным углем. Однако в отличие от Смита и Кларка Джеффри и Киппинг отмечали, что двуокись углерода выходит из колонки раньше закиси азота.

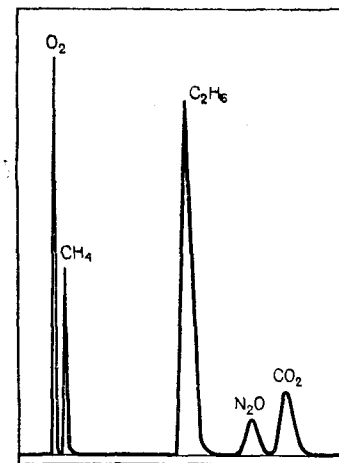


Рис. 68. Разделение смеси некоторых распространенных газов на силикагеле [Barber Colman Co.].

Колонка: медная, длина ~ 2 м, внутренний диаметр ~ 6 мм; температура 28°C; газ-носитель — гелий, 110 мл/мин; давление ~ 1 атм; объем пробы 0,5 мл каждого газа.

Применение порпака Q для разделения смесей окиси и закиси азота и особенно для разделения смесей закиси азота и двуокиси углерода описано выше и иллюстрировано хроматограммой рис. 67.

Катарометр достаточно чувствителен для большинства из рассматриваемых здесь определений; используя катарометры, имеющиеся в продаже, можно, по-видимому, без труда определить 50 млн^{-1} ($5 \cdot 10^{-3}\%$) закиси азота в воздухе и обнаружить даже еще меньшие количества этого газа. При необходимости можно использовать более чувствительный гелиевый ионизационный детектор.

Тровелл [196] разработал метод полного разделения

смеси всех трех окислов азота*, водорода, кислорода, окиси углерода, двуокиси углерода, этана, этилена и ацетилена. Для разделения этим методом используют три последовательно соединенные колонки. Первая колонка имеет длину около 3 м, температуру -76°C и насадку, состоящую из 0,5% жидкой фазы полиэтиленгликоля РЕС1500 на силанизированных стеклянных шариках зернением 60—80 меш. В этой колонке происходит отделение двуокиси азота от воды. Вторая колонка имеет длину около 6 м, температуру 25°C и насадку, состоящую из 40% диметилсульфоксида на носителе газхром RZ зернением 60—80 меш. Эта колонка предназначена для разделения закиси азота и двуокиси углерода. Третья колонка длиной около 2,4 м заполнена молекулярным ситом 13X зернением 30—60 меш. Она предназначена для разделения кислорода, азота и остальных компонентов смеси.

Аммиак NH_3

Расширение задних фронтов хроматографических пиков, особенно характерное для окиси азота, наблюдается также и для аммиака. Это явление подробно изучали Це и сотр. [197]; для предотвращения этого исследователи предлагали дезактивировать материал хроматографического носителя. Так, при использовании насадки, состоящей из 15% жидкой фазы карбовакс 400 или карбовакс 1540 на носителе хромосорб W, добавление к насадке 2% едкого кали позволяло полностью устранить расши-

* Оригинальный метод для определения окислов азота был предложен в работе: Бескова Г. С., Филиппов В. С., Зав. лаб., 38, 154 (1972), в которой в качестве насадки применяли уголь СКТ, импрегнированный серноокислым никелем. Получено хорошее разделение закиси, окиси и двуокиси азота. Для разделения смеси, содержащей водород, кислород, азот, метан, окись и двуокись углерода, закись, окись и двуокись азота, удовлетворительные результаты были получены при использовании трех колонок, заполненных углем СКТ и молекулярным ситом 5А, и реактора с металлической медью для восстановления окислов азота до азота [Березкин В. Г., Гавричев В. С., Зав. лаб. 37, 901 (1971). Реакционный метод для определения окисла азота применяли в работе: Макеев Е. Е., Соколовский Д. В., сб. «Химия ацетилена и технология карбида кальция», «Казахстан», Алма-Ата, 1972, стр. 402. — Прим. ред.

рение задних фронтов. Столь же эффективно при использовании жидкой фазы карбовакс 400 или 15% глицерина было добавление к насадке 5% тетраэтиленпентамина. Для разделения же смеси аммиака, моно-, ди- и триметиламинов, этиламинов и *n*-пропиламинов применяли колонку длиной около 4,7 м с насадкой, состоящей из 5% тетраоксиэтилендиамин и 15% тетраэтиленпентамина на хромосорбе W. Работала колонка при 58°C .

Амелл и сотр. [198] сообщили о разделении смеси аммиака, метиламина, диметиламина и этиламина на колонке длиной около 1,8 м с насадкой, состоящей из 30% *o*-толуидина на огнеупорном кирпиче. Детектирование осуществляли катарометром.

Одним из первых разделений методом газожидкостной хроматографии было разделение Джеймсом и сотр. [199] смеси аммиака и метиламинов с использованием в качестве насадки смеси ундеканового спирта и жидкого парафина на целите. Разделенные компоненты выходили из колонки в порядке возрастания их температур кипения. В качестве других неподвижных фаз для этого и аналогичных разделений применяли триэтаноламин [200], смесь *n*-октадекана и *n*-ундеканового спирта [201], а также окись полиэтилена [202].

В первых исследованиях по разделению смесей аммиака и метиламинов Джеймс и сотр. применяли ячейку для титрования — первый детектор, сконструированный специально для газохроматографических анализов. Позже для детектирования этих соединений применили катарометр. Из четырех азотсодержащих газов, рассмотренных в данной главе, катарометр наименее чувствителен к аммиаку при использовании гелия в качестве газа-носителя. В работе [189] Смит и Кларк привели значения чувствительности катарометра по отношению к этим и некоторым другим газам; эти значения воспроизведены в табл. 9. Малую чувствительность катарометра по отношению к аммиаку* подчеркивали также Грюн и

* При изучении условий определения малых концентраций аммиака было установлено, что прямое газохроматографическое определение на колонках с различными полимерными сорбентами, а также тефлоном с полиэтиленгликолем 300 не дает удовлетворительных результатов вследствие зависимости формы зоны и времени

Таблица 9
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ КАТАРОМЕТРОМ НЕКОТОРЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИ РАЗДЕЛЕННЫХ ГАЗОВ

Газ	Колонка	Чувствительность, мкг/0,01 мВ	Удерживаемый объем, мл
Кислород	1,2 м, молекулярное сито 5А	0,87	96
Азот	То же	1,54	212
Окись азота	» »	2,78	324
Двуокись азота	1,2 м, молекулярное сито 5А (влага)	8,34	324
Двуокись углерода	0,9 м, силикагель	13,3	340
Закись азота	То же	6,4	306
Закись азота	0,9 м, силикагель + 0,9 м, аскарит	6,1	342
Двуокись углерода	0,23 м, древесный уголь, промытый кислотой	13,0	456
Закись азота	0,23, древесный уголь, промытый кислотой	9,7	312
Аммиак	1 м, полиэтиленгликоль 600 на огнеупорном кирпиче, промытом только NaOH	19,6	298

Чу [31]. Большую чувствительность по отношению к аммиаку может обеспечить, по-видимому, аргоновый ионизационный детектор.

Цианистый водород и циан

Определение цианистого водорода важно при изучении продуктов разложения таких веществ, как нитрат целлюлозы [203]. Для отделения цианистого водорода от продуктов разложения — альдегидов, кетонов и воды — использовали колонки с полиэтиленгликолем в качестве неподвижной жидкой фазы. Вулмингтон [204] также применял полиэтиленгликоль для определения цианистого водорода, причем он наблюдал некоторую адсорбцию этого газа на материале хроматографического носителя. В настоящее время можно предотвратить эту адсорбцию, применив специально обработанный носитель.

Для отделения циана, а также цианистого водорода от постоянных газов Исбелл [205] использовал в качестве неподвижной фазы эфир триацетин (триацетат глицерина). Он показал, что этот эфир можно использовать также для разделения смеси хлора, циана, хлорциана (CHCl) и цианистого водорода.

Определение цианистого водорода в воздухе описали Кроппер и Камински [206]. Перед разделением они проводили концентрирование газообразного цианистого водорода, для чего пробу воздуха объемом 1 л адсорбировали в предварительной колонке с силикагелем, а затем десорбировали нагреванием. В качестве неподвижной фазы в разделительной колонке использовали адипонитрил. Детектирование цианистого водорода в потоке газа из колонки осуществляли пламенно-ионизационным детектором.

Для определения небольших количеств цианистого водорода, регенерированного из водных растворов, Шнейдер и Фрейнд [207] использовали динонилфталат.

удерживания от величины анализируемой пробы. Поэтому был предложен метод реакционной газовой хроматографии, основанный на окислении аммиака раствором гипобромита до элементарного азота [Березкина Л. Г., Мельникова С. В., Суходолова В. И., Ж. анал. хим., 28, 177 (1973)]. — Прим. ред.

Для этого сквозь жидкий образец пропускали поток воздуха со скоростью примерно 50 мл/мин, а затем на предварительной колонке проводили концентрирование цианистого водорода в потоке воздуха, прошедшего сквозь образец. Насадка предварительной колонки состояла из динонилфталата на огнеупорном кирпиче зернением 40—60 меш. Работала колонка при температуре смеси сухого льда и ацетона. Исследования показали, что содержание цианистого водорода в потоке воздуха, прошедшего сквозь жидкий образец, составляло 88% теоретического значения, причем при изменениях скорости потока в пределах 45—55 мл/мин содержание менялось не более чем на 1%. Перед вводом в предварительную колонку для концентрирования поток воздуха осушали, пропуская его через трубку, заполненную безводным перхлоратом магния. Для десорбции цианистого водорода предварительную колонку нагревали до примерно 57°C; выходящие из этой колонки газы направляли в хроматографическую колонку длиной около 5,5 м с насадкой, состоящей из 20% динонилфталата на носителе хромсорб W. Стандартные пробы готовили разбавлением раствора цианида калия известной концентрации, содержащего фосфатный буфер. Описанным процессом концентрирования пробы и применением усилителя для усиления сигнала катарометра Шнейдеру и Фрейнду удалось определить $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ М цианистого водорода в воде. Они отметили также, что при использовании динонилфталата в качестве неподвижной фазы ни одно из веществ, которые могут присутствовать в природной воде, не мешает определению цианистого водорода. Мешать определению могут метиламины, диэтиламин, пентан, пентен, метанол, метилмеркаптан и сероводород, если его концентрация в образце велика. Присутствующие в обычных концентрациях сероводород, а также уксусный альдегид, сероуглерод, ацетон, хлороформ, этанол и акрилонитрил, по-видимому, не мешают этому определению.

Пример 1 [190]

Размеры колонки: длина ~ 1,8 м, диаметр 6 мм
Насадка: силикагель, 40—60 меш (Davison grade 12)
Температура: смесь сухого льда и ацетона в течение 18 мин, затем нагрев до 25°C
Газ-носитель: гелий, 25 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): азот—6,0; окись азота—14,0; окись углерода—16,5; закись азота—46,0; двуокись углерода—52,0

Пример 2 [52]

Размеры колонки: длина ~ 3 м, диаметр ~ 6 мм

Насадка: молекулярное сито 5А, 40—80 меш

Температура: программирование до 400°C в течение примерно 25 мин

Газ-носитель: гелий

Детектор: ионизационный

Время удерживания (мин): кислород—2,5; азот—5,0; окись углерода—10,0; этан—15,0; закись азота—19,0; двуокись углерода—22,0

Пример 3 [31]

Размеры колонки: длина ~ 7,3 м, внутренний диаметр 4 мм

Насадка: 60 ч. силиконовой смазки на 100 ч. огнеупорного кирпича С-22 зернением 24—48 меш

Температура: 75°C

Газ-носитель: гелий, 100 мл/мин

Величина пробы: 1,9 мл

Детектор: катарометр

Анализ: 0,4 мл воздуха легко отделить от 1,5 мл аммиака

Пример 4 [192]

Размеры колонки: (алюминиевая), длина ~ 3 м, внутренний диаметр ~ 6 мм

Насадка: молекулярное сито 5А, 20—40 меш

Температура: 25°C

Газ-носитель: гелий, 60 мл/мин

Детектор: катарометр

Удерживаемые объемы (мл): кислород—180, азот—330; окись азота—480 (для двуокиси азота, выходящей из колонки с влажной насадкой, так же как и для окиси азота 480)

Пример 5 [194]

Размеры колонки: длина ~ 6 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: 2 вес. % сквалана на активированном древесном угле зернением 65—80 меш

Температура: 22°C

Газ-носитель: гелий, 66 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): двуокись азота—7; окись азота—9

Пример 6 [195]

Размеры колонки: длина ~ 6 м, внутренний диаметр ~ 6 мм
Насадка: 20 вес. % диметилсульфоксида на носителе силоцел, 52—60 меш

Температура: 75°C

Газ-носитель: водород или гелий, 30 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): кислород—3,3; закись азота—3,8; двуокись углерода—4,3

Пример 7 [188]

Размеры колонки: длина 3,5 м

Насадка: силикагель
Температура: а) 0 °С, б) —20 °С
Газ-носитель: гелий, 30 мл/мин
Детектор: катарометр
Удерживаемые объемы (мл):

	(а)	(б)		(а)	(б)
азот	106	139	закись азота	1127	4525
окись азота	137	195	двуокись углерода	1449	5030
окись углерода	144	202			

Пример 8 [203]

Размеры колонки: длина 1,2 м, диаметр 5 мм
Насадка: 40% полиэтиленгликоля 400 на огнеупорном кирпиче С-22, зернением 30—60 меш
Температура: 30 °С
Газ-носитель: гелий, 50 мл/мин
Детектор: катарометр
Время удерживания (мин): «летучие газы»—2; ацетальдегид—8; ацетон—18; акролеин—20; этилацетат—28; цианистый водород—75

Пример 9 [205]

Размеры колонки: (медная), длина ~ 2,4 м, внутренний диаметр 5 мм
Насадка: 25% триацетина^а на носителе хромсорб Р, 30—60 меш
Температура: 75 °С
Газ-носитель: гелий, 108 мл/мин
Детектор: катарометр
Время удерживания (мин): постоянные газы — 0,48; двуокись углерода—0,54; хлор — 0,80; циан—1,02; хлористый циан—2,05; цианистый водород—4,35

^а Триацетат глицерина.

Пример 10 [207]

Размеры колонки: (нержавеющая сталь), длина ~ 5,4 м, диаметр ~ 6 мм
Насадка: 20% диноилфталата на носителе хромсорб W
Температура: 44 °С
Газ-носитель: гелий, 135 мл/мин
Детектор: катарометр с термисторами + усилитель
Время удерживания: цианистый водород ~ 12 мин

Пример 11 [204]

Размеры колонки: длина ~ 2 м
Насадка: 20% полиэтиленгликоля 1500 на носителе хромсорб, 30—60 меш
Газ-носитель: гелий, 160 мл/мин
Детектор: катарометр на термисторах
Время удерживания (мин): постоянные газы — 1,5; цианистый водород—3,5; вода—9,0

Другие примеры можно найти в работах [300—301].

Сернистые соединения

ДВУОКИСЬ СЕРЫ, СЕРОВОДОРОД И СЕРООКИСЬ УГЛЕРОДА

Сделанные в предыдущей главе замечания о выборе материала насадки и способах его обработки непосредственно относятся и к определению рассматриваемых здесь трех серусодержащих газов, которые являются химически высокоактивными соединениями. Если анализируемая проба содержит сероводород, то лучше избегать применения меди или бронзы для изготовления частей хроматографа, и в частности хроматографической колонки. Идеальными в любых случаях являются стеклянные колонки, однако успешно применяли также колонки из полиэтилена и алюминия. Для получения воспроизводимого хроматографического пика может потребоваться кондиционирование насадки колонки порциями соответствующего чистого газа.

Разделение на твердых адсорбентах

Двуокись серы, сероводород и сероокись углерода можно отделить от других неорганических, а также органических газов как при помощи твердых адсорбентов, так и неподвижных жидких фаз, причем разделение смеси этих трех газов не представляет особого труда. Холл [208] использовал силикагель* при температуре 25 °С для разделения двуокиси серы, сероводорода и сероокиси углерода, а также для отделения этих газов от воздуха, двуокиси углерода, ацетилена и сероуглерода. Он заме-

* Вполне удовлетворительные результаты по разделению серусодержащих газов (сернистого ангидрида) были получены также в работах: Березкина Л. Г., Масленников Б. М., Мельникова С. В., Элефтерова Н. А., Хим. пром., № 3, стр. 198 (1971); Добровичев Р. Г., Акчурина С. П., Зузыкина Н. Я. и др., Зав. лаб., 37, 158 (1971) при применении колонки с силикагелем. — *Прим. ред.*

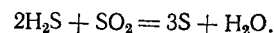
тил, что сорта силикагеля, получаемые от различных поставщиков, имеют заметно различные адсорбционные характеристики; так, силикагель от одного поставщика может не обеспечить отделение сероокиси углерода от ацетилен, в то время как силикагель из другого источника позволяет получать хроматографические пики в два раза большей высоты. Сероводород, сероуглерод и другие соединения имеют большие времена удерживания, что свидетельствует о пользе применения для их разделения программирования температуры колонки.

На различия в адсорбционных характеристиках разных сортов силикагеля обратили внимание Джеффри и Киппинг [16] в ходе исследований по изучению возможности применения этого материала для поглощения двуокиси серы из газового потока. После поглощения силикагель нагревали и потоком газа переносили выделяющиеся из него вещества в хроматографическую колонку. Этим способом или использованием активированного древесного угля можно добиться значительного концентрирования анализируемых соединений*. При вторичном нагревании силикагеля или древесного угля выделения двуокиси серы не происходит. В случае воспламенения газов силикагель и древесный уголь теряли способность абсорбировать и концентрировать двуокись серы и становились непригодными для дальнейшего использования.

Нотон и сотр. [209] использовали способность силикагеля адсорбировать газы для отбора проб из вулканических газов при очень высоких температурах. Для этого силикагель вводили в отверстие, через которое выхо-

* Перспективным является метод химического концентрирования, основанный на образовании анализируемыми соединениями химических соединений с реагентом в реакторе. Этот метод был предложен для концентрирования примесей сероводорода и двуокиси углерода в пропилене на триэтианоламин; сернистый ангидрид концентрировался на насадке с ксилидином, сероводород — на колонке с солями тяжелых металлов. [Березкин В. Г., Горшунев О. Л., Ж. анал. хим., 21, 1487 (1966); Березкин В. Г., Горшунев О. Л., Маркевич З. П., Зав. лаб., 33, 1067]. Метод низкотемпературного концентрирования сероуглерода и сероокиси углерода из этан-этиленовой фракции как первая стадия анализа серосодержащих соединений описан в работе: Лулова Н. И., Цифринович А. Н., Зав. лаб., 37, 899 (1971). — Прим. ред.

дили газы, а затем высвобождали адсорбированные двуокись углерода, сероводород и двуокись серы медленным нагреванием силикагеля. Кроме решения весьма трудной задачи улавливания и отбора пробы, предложенный способ позволяет не проводить сложный анализ на сероводород и двуокись серы, поскольку обычно при этом происходит отложение серы в результате реакции



Короткие колонки с силикагелем использовал и Грюн [30] для разделения смесей сероводорода с другими газами при комнатной температуре. Аналогичное разделение осуществили Киппинг и сотр. [118] (рис. 69). Они использовали алюминиевую колонку длиной около 15 см с внутренним диаметром примерно 4,7 мм, заполненную силикагелем зернением 25—44 меш.

Хорошие результаты хроматографического анализа сернистых соединений дает применение пористых полимерных материалов. Примером может служить хроматограмма с симметричными пиками (рис. 70), полученная в лаборатории авторов данной книги. Эта хроматограмма была получена на колонке длиной 1 м, заполненной насадкой порapak R зернением 100—120 меш. Температура колонки была равна 75°C. Скорость потока газ-носителя (гелия) 12 мл/мин. Для разделения сернистых соединений можно использовать и пористую смолу хромосорб 104, которая считается хорошей насадкой для разделения окислов азота и аммиака. Примеры этих разделений даны в конце данной главы.

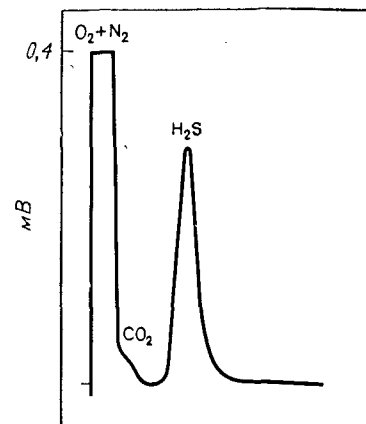


Рис. 69. Отделение сероводорода от других газов.

Колонка: алюминиевая, длина ~15 см, заполнена силикагелем зернением 25—44 меш; детектор — катарометр; газ-носитель — водород, 25 мл/мин; анализируемый газ — воздух, содержащий 1000 млн⁻¹ (0,1%) H₂S.

Разделение с использованием неподвижных жидких фаз

Для разделения газообразных смесей, содержащих рассматриваемые три сернистых соединения, широко применяют и распределительную хроматографию. Грюн

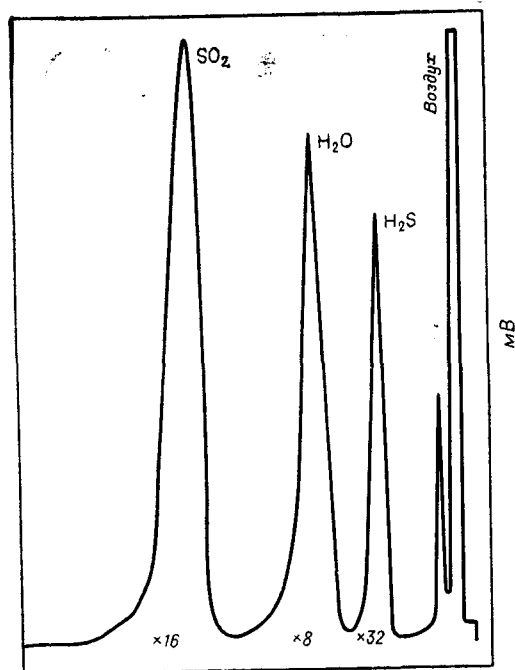


Рис. 70. Разделение смеси некоторых распространенных газов на носителе порapak R.

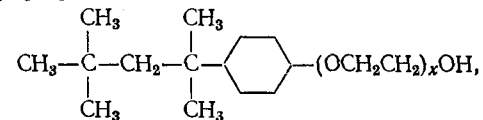
Колонка: длина 1 м заполнена материалом порapak R зернением 100—120 меш; температура 75 °C; детектор — катарометр; газ-носитель — гелий, 12 мл/мин.

[30] использовал для этой цели полиэтиленовую колонку с насадкой, состоящей из силиконовой смазки на инертном носителе. Для уменьшения нежелательной адсорбции сероводорода на огнеупорном кирпиче он рекомендовал обрабатывать его водным раствором едкого натра. Витсон и Форрокс [210] для разделения смеси двуокиси

серы и сероводорода использовали силиконовое масло D. C. 500, а Фокс [211] для определения сероводорода, выделяющегося из водных растворов, использовал гликоль. Грюн и Чжу [31] разделяли смеси воздуха, метана, двуокиси углерода и сероводорода на колонках различной длины с насадкой, состоящей из 35 вес. % силиконовой смазки на огнеупорном кирпиче зернением 28—48 меш. Чтобы улучшить отделение метана от присутствующего в смеси воздуха, газовый поток, выходящий из распределительной колонки, направляли в короткую колонку, заполненную активированным древесным углем. Авторы работы [31] отмечали, что если поместить колонку с древесным углем перед распределительной колонкой, то хроматографические пики двуокиси углерода и сероводорода получаются несимметричными.

На колонках длиной около 3,6 м с насадкой, состоящей из 30% N,N-ди-*n*-бутилацетамида на инертном носителе, Схолс [212] отделил сероокись углерода от воздуха, двуокиси углерода и газообразных углеводородов. Сероокись углерода выходила из колонки до изобутана, но после пропена. Избыток пропена в анализируемой пробе мог затруднять определение малых количеств сероокиси углерода.

Адамс и Коппе [29, 213] изучали возможность разделения серосодержащих соединений с использованием различных неподвижных фаз — бутилфталата, трикрезилфосфата (который использовали также Райс и Брайс [214]) и некоторые материалы, например тритон X, представляющие собой октилфеноксиэтанольные соединения с общей формулой



где x изменяется от 1 для тритона X-15 и до 30 для тритона X-305. Эти материалы поставляет фирма «Messrs. Rohm. & Hass».

Адамс и Коппе интересовались главным образом меркаптанами, но исследовали также возможность определения сероводорода, двуокиси серы и воды. Раствори-

мость (и времена удерживания) воды и двуокиси серы возрастает с увеличением x , в то время как растворимость сульфидов и меркаптанов при этом уменьшается. Хорошее отделение двуокиси серы от метилтиола и других соединений серы обеспечивал материал тритон X-305, причем из колонки с этим материалом двуокись серы выходила после тианпропана (диметилсульфида), но до тианпентана (диэтилсульфида).

Бонд и сотр. [215] разработали метод определения двуокиси и трехокиси серы. Для этого смесь окислов серы в кислороде пропускали над щавелевой кислотой через дозирующую петлю объемом 10 мл и выпускали в атмосферу. В результате реакции трехокиси серы с кислотой образуются окислы углерода. Из дозирующей петли отобранную пробу вводили в колонку с насадкой, состоящей из 40 вес. % фенилцеллозольва на носителе силоцелл C222, в которой происходило разделение окислов углерода и двуокиси серы. Детектирование осуществляли катарометром. Окислы углерода давали составной хроматографический пик, по которому и определяли трехокись серы. Газы из этой колонки направляли в короткую колонку с силикагелем, где происходило отделение окиси углерода от двуокиси серы. В качестве газа-носителя использовали кислород.

Детектирование газообразных сернистых соединений

Катарометр применяли для детектирования всех трех рассматриваемых здесь газов. При помощи катарометра фирмы «Gow-Mac» (с нагреваемыми филаментами) и водорода в качестве газа-носителя, Киплинг и сотр. [118] определяли 50 млн^{-1} ($5 \cdot 10^{-3}\%$) сероводорода в воздухе. При помощи аналогичного катарометра с термисторами Схолс [212] получил предел обнаружения сероокиси углерода в природном газе, содержащем 1 об. % пропана, 25 млн^{-1} ($2,5 \cdot 10^{-3}\%$). При больших концентрациях пропана чувствительность обнаружения уменьшалась. Аналогичный предел обнаружения при использовании катарометра можно ожидать для двуокиси серы.

Для определения малых количеств серусодержащих газов Холл [208] использовал аргонный ионизационный детектор. Он сообщил об обнаружении 3 млн^{-1}

($3 \cdot 10^{-4}\%$) сероокиси углерода в смеси, состоящей в основном из двуокиси углерода, и отметил, что при использовании этого детектора двуокись серы дает отрицательный хроматографический пик.

Остроумную систему для детектирования двуокиси серы, которую можно, по-видимому, сочетать с хроматографическим разделением, описали Берзин и сотр. [216]. В этой системе двуокись серы вступает в реакцию с хлоритом натрия (NaClO_2), в результате чего образуется двуокись хлора (ClO_2). Двуокись хлора высвобождает радиоактивные атомы изотопа $^{85} \text{Kr}$ из клатрата его с хилоном; радиоактивность высвобожденного криптона-85 измеряют счетчиком Гейгера. Разложение этого клатрата описано и при определении фтора.

Применение кулонометрических детекторов и реакционных детекторов по электропроводности рассмотрено выше* (гл. 4).

Пример 1 [212]

Размеры колонки: длина $\sim 3 \text{ м}$, наружный диаметр $\sim 6 \text{ мм}$
Насадка: 30 вес. % N,N-ди-*n*-бутилацетамида на носителе хромат FB

Температура: 28°C

Газ-носитель: гелий, 50 мл/мин

Детектор: катарометр (на термисторах)

Относительное время удерживания: воздух—0,115; метан—0,128; этан—0,192; двуокись углерода—0,209; пропан—0,374; пропен—0,427; сероокись углерода—0,526; изобутан—0,705; *n*-бутан—1,000; бутены и высшие углеводороды—1,000 (при анализе пробы 5 мл содержание в ней COS, равное 5 млн^{-1} , соответствовало высоте пика 2,5 см)

Пример 2 [208]

Размеры колонки: (стеклянная), длина $\sim 1 \text{ м}$, внутренний диаметр 4 мм

Насадка: силикагель, 40—60 меш

Температура: 25°C

Газ-носитель: аргон, 200 мл/мин

* Для высокочувствительного детектирования сернистых соединений интересно также применение детекторов, относительно редко используемых в хроматографической практике: микрокулонометрического (определяемая концентрация $10^{-6}\%$) [Степаненко В. Е., Кричмар С. И., Ж. анал. хим., 26, 147 (1971)], пламенно-фотометрического [Addison R. F., Ackman P. G., J. Chromatogr., 47, 421 (1970), эмиссионного спектрографического (определяемая концентрация $5 \cdot 10^{-7}\%$) [Шалдунов Л. А., Парнюк Н. И., Гостеминская Т. В., Курбатова Т. С., Зав. лаб., 37, 1066 (1971)]. — Прим. ред.

Детектор: аргонный ионизационный

Объем пробы: 114,3 мл

Время удерживания (мин): воздух—1,5; двуокись углерода—2,7; двуокись серы—6,0; сероокись углерода—16,0; ацетилен—23,6; сероводород—32,0 (воздух, двуокись углерода и двуокись серы давали отрицательные хроматографические пики)

Пример 3 [28]

Размеры колонки: длина ~ 6 м

Насадка: 30 вес. % динонилфталата

Температура: 90 °C

Газ-носитель: гелий, 45 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): кислород—3; двуокись углерода—4; двуокись серы—8

Пример 4 [213]

Размеры колонки: длина ~ 1,8 м, диаметр ~ 6 мм

Насадка: 30% тритона X-100 на носителе хромосорб, 30—60 меш

Температура: 30 °C

Газ-носитель: гелий, 50 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): сероводород—3,5; метилтиол—13,0; двуокись серы—41,5

Пример 5 [118]

Размеры колонки (алюминиевая), длина ~ 15 см, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: силикагель, 25—44 меш

Температура: комнатная

Газ-носитель: водород, 25 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): воздух—0,5; двуокись углерода—1,5; сероводород—5,0 (если проба состоит в основном из воздуха, то полного разделения воздуха и двуокиси углерода не наблюдается)

Пример 6 [217]

Размеры колонки: (нержавеющая сталь), длина 2 м, диаметр 6 мм

Насадка: 5% фталевого ангидрида + 20% метилсиликонового масла МО 1000 на диафорите с размером зерен 0,4—0,5 мм

Температура: 30 °C

Газ-носитель: водород, давление на входе в колонку 1,2 атм

Величина пробы: 2 мл

Время удерживания (с): инертные газы—17; двуокись углерода—19; сероводород—26; сернистый карбонил—31; двуокись серы—37; сероуглерод—209

Пример 7 [218]

Колонка: составная, с наружным диаметром ~ 6 мм

Насадка: ~ 6-метровая, состоящая из 10% дибутилсебаката на носителе фторопак, 20—80 меш, температура 60 °C; далее ~ 3,3-метровая насадка из 25%-ного едкого натра на носителе хромосорб W, 30—60 меш, температура комнатная; далее

~ 2-метровая насадка из молекулярного сита 13X, 14—30 меш, температура 100 °C

Газ-носитель: гелий, 40 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): составной пик—3; двуокись углерода—3,5; сероводород—5,5; водород—6,5; кислород—7,5; азот—8,3; метан—9,5; окись углерода—11,0; двуокись серы—14,0

Пример 8 [Бюллетень FF-189 фирмы «Johns Manville»]

Размеры колонки: длина 1,5 м, внутренний диаметр 4 мм

Насадка: хромосорб 104, 80—100 меш

Температура: 140 °C

Газ-носитель: гелий, 50 мл/мин

Детектор: катарометр, 200 °C, 175 мА

Время удерживания (мин): воздух—0,3; сероводород—0,7; вода—2,0

Пример 9 [Бюллетень FF-189 фирмы «Johns Manville»]

Размеры колонки: длина ~ 1,8 м, внутренний диаметр 2 мм

Насадка: хромосорб 104, 60—80 меш

Температура: программировалась от —70 до 120 °C со скоростью 32 °C/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): окись серы—4; двуокись серы—8,5

Представляет интерес также работа [302].

ГЛАВА 13

Галогенсодержащие соединения

К этой группе соединений относятся газообразные галогены, такие, как фтор, соединения галогенов между собой, такие, как ClF , галогениды нескольких неметаллов, а также низкокипящие галогеналкилы. Все эти газы в той или иной мере химически активны, а сами галогены и газообразные галогениды водорода не только обладают очень высокой химической активностью, но еще и проявляют чрезвычайно сильные коррозионно-активные свойства. При анализе этих газов уже недостаточно таких мер, как использование колонок из стекла и ослабление адсорбционных свойств материала насадки, которые обеспечивали анализ химически активных окислов азота, аммиака и серусодержащих газов. Каждую часть газопроводной системы нужно конструировать так, чтобы предотвратить или по крайней мере минимизировать коррозионное действие этих газов. Часто бывает легче изготовить специальный газовый хроматограф для анализа газообразных смесей, содержащих газы, вызывающие коррозию, чем переделывать для этой цели уже имеющийся прибор. Конструкции таких специальных хроматографов описали Эллис и сотр. [219], Лисий и Ньютон [220], а также Ивесон и Хемлин [219]. Для изготовления хроматографической колонки, камеры детектора и других частей газопроводной системы подходят такие материалы, как никель, монель-металл, ПТФЭ и нержавеющей сталь.

Хроматографическое разделение

Химическая активность галогенов и галогенидов водорода ограничивает не только выбор материалов для изготовления частей газопроводной системы, но и выбор материалов, используемых в качестве неподвижной фазы или инертного носителя. Большинство исследователей,

работающих в этой области анализа, применяли для этой цели такие материалы, как Kel-F, фторированные полимерные масла, поставляемые корпорацией «Kellog Corporation», а также хостафлон — аналогичный материал, поставляемый компанией «Hoechst Chemical Company».

Несмотря на общее мнение о том, что материалы, обычно используемые для хроматографического разделения химически инертных соединений, неприменимы для разделения коррозионно-активных газов. Туркельтауб и сотр. [222] успешно осуществили разделение смеси хлора, хлористого водорода и других химически активных хлоридов на колонке с насадкой из гексадекана на носителе целит 545. Температура колонки в этом разделении была равна 28°C . Для детектирования применяли катарометр, корпус которого был изготовлен из бронзы, а чувствительные элементы — из остеклованной платиновой проволоки. Для разделения и определения хлора, хлористого водорода, хлорокиси углерода и четыреххлористого кремния, присутствующих в качестве примесей в треххлористом боре, Туркельтауб и сотрудники использовали жидкую фазу диноилфталат. Полученная ими хроматограмма приведена на рис. 71.

Материалы Kel-F и хостафлон производят либо в форме масел и используют тогда в качестве неподвижных жидких фаз, либо в форме измельченных твердых полимеров для применения в качестве хроматографических носителей. Эллис и Ивесон [223], например, для разделения смесей хлора, фтористого водорода, фторидов хлора и других химически активных соединений использовали насадку, состоящую из масла Kel-F 40 на полимере Kel-F зернением 36—72 меш. Температуру колонки поддерживали при 48°C , в качестве газа-носителя использовали аргон, детектирование осуществляли детек-

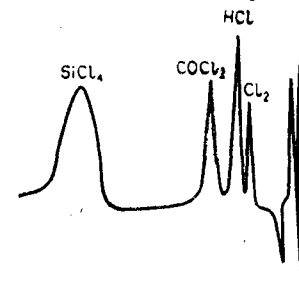


Рис. 71. Разделение смеси некоторых соединений хлора, присутствующих в качестве примесей в трихлориде бора [222].

тором по плотности. Лисий и Ньютон [220] приготовили необычную насадку путем пластифицирования галогенированных полимеров галогенированными маслами до получения «монофазного геля», который они затем использовали для разделения смеси фтора, хлора и нескольких химически активных фторидов (*пример 3*).

Филлипс и Оуэнс [106] показали, что при использовании масел Kel-F в качестве неподвижных жидких фаз необходимо кондиционирование колонки. Они сообщили, что при введении пробы трифторида хлора в колонку, которую до этого использовали для анализа фтористого водорода, получаются два хроматографических пика, соответствующих хлору и фтористому водороду. Аналогичный эффект наблюдали и для капиллярных колонок, но и после введения в них еще восьми проб трифторида хлора получался очень небольшой хроматографический пик хлора и не наблюдалось вообще никакого пика, соответствующего фтористому водороду. Филлипс и Оуэнс заметили также, что хлор выходит из такой капиллярной колонки до фтористого водорода в противоположность порядку выхода этих веществ из насадочных колонок, работающих при температуре 60 °С.

Фиш и сотр. [224] описали разделение газов, образующихся при сгорании некоторых хлорсодержащих соединений. Для этого разделения использовали колонку, заполненную силикагелем; для детектирования и отделения от других соединений хлорокиси углерода, хлористого водорода и хлора использовали катарометр. Анализируемую пробу подвергали предварительному концентрированию, что позволяло определить 1 млн^{-1} ($10^{-4}\%$) хлорокиси углерода. Условия этого разделения и времена удерживания разделенных компонентов приведены в *примере 10* в конце данной главы.

Рохефорт [225] пропускал анализируемую пробу, содержащую F_2 , UF_6 , HF , O_2 , N_2 и CF_4 , через предварительную колонку с хлоридом натрия, нагретую до 60–70 °С. В этой колонке происходило удерживание фтора в форме фторида натрия NaF и вытеснение хлора в поток гелия, который поступал в хроматографическую колонку.

Дреннан и Матула [226] осуществили разделение смеси фторокиси углерода и двуокиси углерода на колон-

ке длиной около 1,8 м, заполненной материалом порapak T (по длине около 0,6 м) и материалом порapak N (на остальной длине). Температура колонки была равна 23 °С. Перед разделением эту колонку кондиционировали продуванием сквозь нее в течение 2 ч потока гелия, нагретого до 200 °С. В качестве газа-носителя в этом разделении использовали гелий.

Детектирование галогенсодержащих соединений

Для детектирования галогенсодержащих соединений в потоке газа, поступающего из колонки, обычно применяют детектор по плотности, катарометр или электронозахватный ионизационный детектор. При использовании в качестве газа-носителя обычно предпочитаемых аргона или азота детектор по плотности дает отрицательный хроматографический пик фтористого водорода. Проходя через детектор по плотности, газообразные компоненты анализируемой пробы не контактируют непосредственно с чувствительными элементами, поэтому при анализе коррозионно-активных газов не требуется никаких специальных мер предосторожности, кроме тех, которые необходимы для нормальной работы всей газопроводной системы.

Однако при использовании катарометра для анализа этих газов вольфрамовые нити, применяемые в качестве его чувствительных элементов, быстро корродируют и перегорают. По этой причине чувствительные элементы катарометра стали изготавливать из проволоки, покрытой никелем или ПТФЭ. Срок службы катарометра при этом увеличивается, но в 3–4 раза падает его чувствительность.

Атомы галогенов легко захватывают электроны, и поэтому к галогенсодержащим соединениям особенно чувствительны электронозахватные детекторы. При использовании такого детектора необходимо предусмотреть защиту радиоактивного источника от действия коррозионно-активных газов, а также в случае нужды полностью исключить возможность загрязнения потока газа радиоактивным материалом.

Для определения галогенсодержащих соединений применяли и пламенно-ионизационный детектор [106]. В ка-

честве газа-носителя при этом использовали азот или аргон и направляли газовый поток из колонки непосредственно в пламя горящего водорода. После продолжительной работы горелка детектора слегка корродировала, и на нулевую линию детектора накладывался шум. При помощи такого детектора удалось определить хлор, трифторид хлора и фтористый водород. Относительные значения чувствительности этого детектора по отношению к этим соединениям были равны соответственно 10, 3 и 1. Такие различия в чувствительности и ожидалось, поскольку хлор не только легко ионизируется, но и образует хлористый водород, который ионизируется легче, чем фтористый водород.

Смешанные методы детектирования

Харрисон [227] описал метод косвенного определения хлористого водорода, в соответствии с которым анализируемую газообразную пробу пропускают через колонку длиной около 7,5 см, содержащую бикарбонат натрия и установленную непосредственно перед хроматографической колонкой*. В предварительной колонке происходит поглощение хлористого водорода с выделением эквивалентного количества двуокиси углерода. После хроматографического разделения образующуюся двуокись углерода определяют обычным образом при помощи катарометра. Этот метод применим для определения и других кислых газов, которые вытесняют двуокись углерода из бикарбоната натрия, или для определения полной кислотности.

Выше уже было рассмотрено определение фтора с использованием хинольного клатрата, замещенного изотопом криптон-85. Под действием определенных неорганических окислителей этот клатрат высвобождает радиоактивные атомы криптона, которые можно затем детектировать счетчиком Гейгера. Такой способ детектирования использовали для определения $1\text{--}20\text{ млн}^{-1}$ фтора в

* Аналогичный метод для определения хлористого водорода (как и других сильных кислот) по двуокиси углерода, которая образуется при пропускании HCl в газовом потоке через реактор с карбонатом, описан в работе: Гальперин Г. М., Гудкова Г. А., Новорусская Н. В. и др., Зав. лаб., 34, 282 (1968). — Прим. ред.

воздухе [114]. Из других газов аналогичное действие на клатрат, замещенный криптоном, оказывают хлор, бром, двуокись хлора, двуокись азота, OF_2 , NO_2F и NO_2Cl .

В основу метода определения галогензамещенных углеводов Монкман и Дюбо [228] положили хорошо известный «тест Бельштейна» на хлор, содержащийся в органических соединениях. В соответствии с этим методом газовый поток из хроматографической колонки после прохождения через катарометр поступает в пламенный фотометр, в горелке которого установлен медный элемент. Сигнал фотометра подается на второй самописец. Сравнение хроматограмм, полученных на двух самописцах, позволяет судить о том, какой из разделенных компонентов содержал атомы галогена. В примерах, приведенных в работе [228], в качестве галогена использовали хлор, но пламенный фотометр реагировал также на бром- и иодсодержащие соединения.

Коулсон [79] продемонстрировал возможность определения галогенсодержащих соединений методом микрокулонометрии, однако большинство его данных находятся вне области анализа газов, а следовательно, и вне рамок данной книги.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Эти соединения не столь коррозионны, как те, которые были рассмотрены выше, и для их анализа можно использовать обычные неподвижные фазы на целите или огнеупорном кирпиче. Для детектирования этих соединений пригоден обычный электронозахватный детектор. Хлорфторметаны, однако, растворимы в обычно применяемых апиэзоне и силиконовой вакуумной смазке, и поэтому при анализе этих соединений краны рекомендуются смазывать специально приготовленной смазкой [229], которая представляет собой смесь маннита, декстрина и глюкозы в отношении 7 : 14 : 36 соответственно.

Разделение нескольких галогензамещенных углеводов родов метанового ряда методом газодсорбционной хроматографии описали Поллард и Харди [230]. Для этого разделения они применяли колонку длиной 30 см, заполненную активированным древесным углем. Кроме этой колонки, Поллард и Харди использовали колонки с на-

садкой, состоящей из дибутилфталата, динонилфталата или силиконового масла на носителе целит 545. Приведенные значения удерживаемых объемов (в расчете на 1 г неподвижной фазы) для разделенных замещенных углеводородов метанового ряда, полученные с использованием всех четырех колонок, приведены в табл. 10.

Таблица 10

УДЕРЖИВАЕМЫЕ ОБЪЕМЫ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТАНОВОГО РЯДА

Температура кипения, °C	Соединение	Приведенные значения удерживаемых объемов, мл			
		4,0 г дибутилфталата, 20 °C	1,89 г динонилфталата, 24,5 °C	2,14 г силиконового масла 702, 40,1 °C	1,83 г древесного угля 207B, 137 °C
-82,2	CF ₃ H	2,5	1,8	0,45	7,6
-80	CF ₃ Cl	0,6	0,6	0,54	17,3
-40,8	CF ₂ ClH	21,6	17,3	5,57	53,0
-28	CF ₂ Cl ₂	8,3	9,5	6,10	152
8,9	CFCI ₂ H	88,0	131,5	41,0	453
24,1	CFCI ₃	171	80,5	47,0	1160
-23,7	CH ₃ Cl	—	27,3	22,0	57,5

Для разделения различных хлорзамещенных метанового ряда применяли и неподвижную жидкую фазу дибутилфталат. Так, Грин [231] использовал для этой цели насадку, состоящую из дибутилфталата на целите, а Гольдинов и сотр. [232] — насадку, состоящую из дибутилфталата на диатомите. Халаз и Хорват [233] описали способ отложения тонкого слоя угольной сажи на тщательно очищенных внутренних стенках медной капиллярной трубки. Этот слой они использовали затем в качестве твердого адсорбента для разделения низкокипящих хлор- и фторзамещенных соединений.

Грин и Вачи [234] пришли к выводу, что применяемые в качестве неподвижных фаз масла типа Kel-F не совсем подходят для разделения фторированных углеводородов, и предпочитали поэтому использовать для этой цели жидкую фазу CH₂=CH—CO₂—CH₂—(CF₂CF₂)₃H.

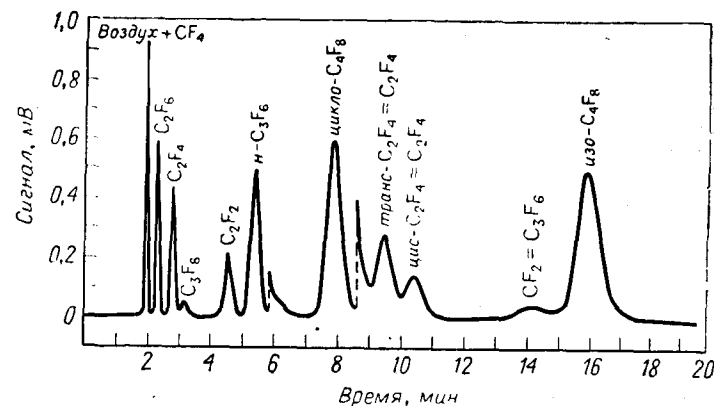


Рис. 72. Разделение смеси некоторых фторзамещенных углеводородов методом газожидкостной хроматографии [234].

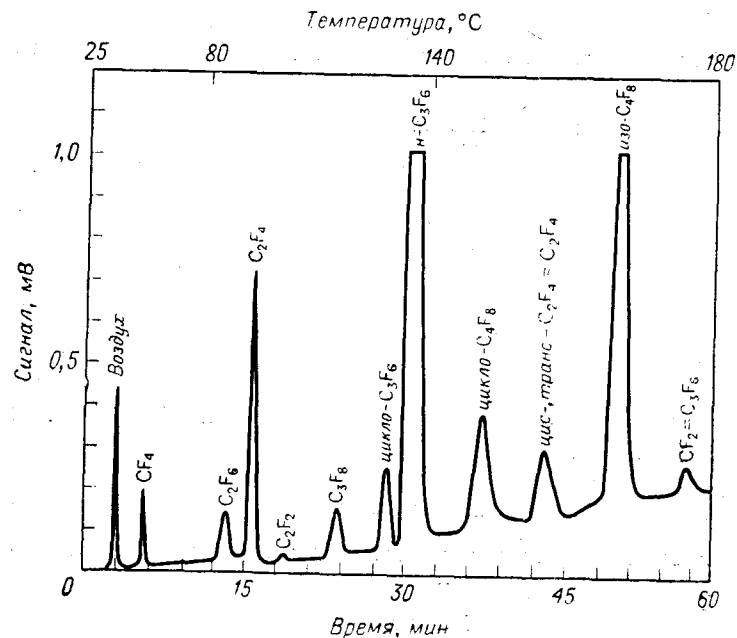


Рис. 73. Разделение смеси некоторых фторзамещенных углеводородов методом газoadсорбционной хроматографии [234].

Этому материалу не дали специального названия; в распоряжение исследователей его предоставила фирма «E. I. Du Pont de Nemours & Co.». Полученная при помощи этой неподвижной фазы хроматограмма разделения некоторых низкокипящих фторированных углеводородов приведена на рис. 72. В этом разделении CF_4 не был отделен от присутствующего в пробе воздуха, не были отделены друг от друга также цикло- C_3F_6 и $n\text{-C}_3\text{F}_6$. Хроматографические пики, приписанные соединениям C_2F_2 и $\text{CF}_2=\text{C}_3\text{F}_6$, были идентифицированы лишь приблизительно.

Аналогичное разделение осуществили с использованием силикагеля (Davison) [234] (рис. 73). В этом разделении CF_4 и воздух, а также цикло- C_3F_6 и $n\text{-C}_3\text{F}_6$ были разделены, однако *цис*- и *транс*-изомеры соединения $\text{C}_2\text{F}_4=\text{C}_2\text{F}_4$ вышли из колонки одновременно.

Пример 1 [223]

Размеры колонки: длина ~1,5 м, диаметр ~6 мм
Насадка: масло Kel-F 40 на полимере Kel-F, 36—72 меш, 1:5 по весу
Температура: 48 °C
Газ-носитель: аргон, 16,5 мл/мин
Детектор: по плотности
Время удерживания (мин): азот—1,20; монофторид хлора—1,40; фтористый водород—1,70; хлор—2,00; трифторид хлора—2,80; бром—4,55; пентафторид брома—6,10; гексафторид урана—10,50

Здесь указаны значения времени удерживания брома и пентафторида брома, однако, поскольку оба эти соединения реагируют с фторидами хлора, маловероятно, что они могут присутствовать в одном и том же образце.

Фтористый водород дал отрицательный хроматографический пик, поскольку его молекулярный вес меньше молекулярного веса газа-носителя.

Пример 2 [220]

Размеры колонки: (нержавеющая сталь), длина ~3 м, диаметр 6 мм
Насадка: 30% галогенуглеводородного масла на носителе хромосорб W, 80—100 меш
Температура: 26 °C
Газ-носитель: гелий, 33 мл/мин
Детектор: катарометр
Время удерживания (мин): тетрафторид кремния—2,8; тетрафторид углерода—2,9; трифторид азота—2,9; трифторхлорметан—3,3; трифторбромметан—3,8; гексафторид серы—4,3;

хлор—5,5; дифтордихлорметан—5,8; трифторхлорэтилен—6,3; дихлорфторметан—12,2; дифтордибромметан—19,7

Пример 3 [220]

Размеры колонки, температура и т. д., как в *примере 2*
Насадка: 50% галогенуглеводородного масла, пластифицированного порошком полимера Kel-F^a, в колонке из монель-металла
Время удерживания (мин): тетрафторид кремния—2,8; тетрафторид углерода—4,5; трифторид азота—4,6; фтористый водород—7,0; гексафторид серы—12,5; трифторхлорметан—14,0; фтор—15,5; трифторбромметан—31,5; трифторид хлора—46,5; хлор—50,0; дифтордихлорметан—56,0; трифторхлорэтилен—67,5; дифтордибромметан—430,0; фтордихлорметан—448,0

^a Растворяют галогенуглеводородное масло 31-21 в суспензии трихлорэтилена и порошка Kel-F 300 зернением 30—50 меш. Перегоняют смесь в течение 15 мин и затем испаряют растворитель на воздухе.

Пример 4 [235]

Размеры колонки: длина 70 см, диаметр 4 мм
Насадка: силикагель, 80—100 меш
Газ-носитель: азот
Детектор: электронозахватный, потенциал анода 24 В
Время удерживания (мин): кислород—0,5; гексафторид серы—1,2; дифтордихлорметан—4,5

Пример 5 [232]

Размеры колонки: длина 320 см, диаметр 0,7 см
Насадка: 20 вес. % дибутилфталата на диатомите
Температура: 18 °C
Газ-носитель: азот, 40 мл/мин
Детектор: интерферометрическая ячейка с длиной оптического пути 100 см
Время удерживания (мин): фреон 23 (CH_3F)—5; фреон 12 ((CCl_2F_2))—8; фреон 22 (CHClF_2)—12; фреон 21 (CHCl_2F)—30

Пример 6 [231]

Размеры колонки: длина 90 см, диаметр 4 мм. (Спустя 3 мин после начала разделения эффективная длина колонки уменьшилась до 45 см)
Насадка: дибутилфталат на целите 545, 1:2 по весу
Температура: 24 °C, через 3 мин была повышена до 42 °C
Газ-носитель: азот, 20 мл/мин
Детектор: катарометр
Объем пробы: 2,6 мл
Время удерживания (мин): трифторхлорметан—2; дифтордихлорметан—3; фтортрихлорметан—5; четыреххлористый углерод—25

Пример 7 [222]

Размеры колонки: длина 3 м, диаметр 3,5 мм
Насадка: гексадекан на целите 545
Температура: 28,5 °C
Газ-носитель: азот, 40 мл/мин

Детектор: катарометр с бронзовым корпусом и чувствительными элементами из остеклованной платиновой проволоки
Относительное время удерживания: хлористый водород—0,51; хлор—1,00; фосген—1,70; трихлорид бора—1,98; тетрахлорид кремния—7,70

Пример 8 [234]

Размеры колонки: (медная), длина ~ 6 м, наружный диаметр ~ 6 мм
Насадка: 30 вес. % жидкой фазы $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$ на носителе хромосорб W
Температура: 0 °C
Газ-носитель: гелий, 95 мл/мин при комнатной температуре
Детектор: катарометр с филаментами
Время удерживания (мин): воздух—2,0; CF_4 —2,0, C_2F_6 —2,4; C_2F_4 —2,8; C_3F_8 —3,2; C_2F_2 —4,7; *n*- C_3F_8 —5—6; *цикло*- C_4F_8 —8,0; *транс*- C_2F_4 = C_2F_4 —9,6; *цис*- C_2F_4 = C_2F_4 —10,5; $\text{CF}_2=\text{C}_3\text{F}_6$ —14,2; *изо*- C_4F_8 —16,0 (см. рис. 72)

Пример 9 [234]

Размер колонки: (медная), длина ~ 3 м, наружный диаметр ~ 6 мм
Насадка: силикагель (Davison), 50—80 меш
Температура: программировалась в течение 60 мин от комнатной до 180 °C
Газ-носитель: гелий
Детектор: катарометр
Время удерживания (мин): воздух—3,0; CF_4 —5,9; C_2F_6 —13,0; C_2F_4 —16,0; C_2F_2 —19,0; C_3F_8 —23,0; *цикло*- C_3F_6 —28,4; *n*- C_3F_8 —31,0; *цикло*- C_4F_8 —37,0; *цис-транс*- C_2F_4 = C_2F_4 —43,0; *изо*- C_4F_8 —50,0; $\text{CF}_2=\text{C}_3\text{F}_6$ —57,0 (см. рис. 73)

Пример 10 [224]

Размеры колонки: длина ~ 1,8 м, диаметр ~ 6 мм
Насадка: силикагель (Davison) (сорт 12), 28—60 меш, высушенный при температуре 100 °C в течение 1 ч
Температура: 56,5 °C
Газ-носитель: азот, 30 мл/мин; давление на входе в колонку 770 мм рт. ст., на выходе — 320 мм рт. ст.
Детектор: катарометр, 62 °C, 120 мА
Время удерживания (мин): водород—1,0; окись углерода—2,5; метан—2,9; этан—7,0; хлорокись углерода—9,9; двуокись углерода—11,1; этилен—12,1; хлористый водород—13,3; хлор—28,5; ацетилен—31,6

Другие примеры можно найти в работах [303—307].

ГЛАВА 14

Различные другие соединения

ВОДА

Трудности, связанные с получением любого газообразного образца, не содержащего воды, отметил Берри [18] в описании разработанного им гелиевого ионизационного детектора. Сомнительно, чтобы путем какого бы то ни было тщательного высушивания можно было полностью удалить воду из газообразной пробы перед ее хроматографическим анализом. Подобная «вездесущность» воды и послужила поводом включения этого раздела в книгу, посвященную анализу газов и газообразных смесей.

Хроматографическое отделение воды от других компонентов газообразных смесей осуществляли применением нескольких жидких фаз, которые удобно классифицировать на две группы: эфиры и гликоли. Из неподвижных фаз первой группы Хаскин и сотр. [236] использовали ди-(2-этилгексил)-фталат для анализа азеотропных соединений, а Такаяма [237] — трикрезилфосфат для определения примесей в коммерческом метилакрилате. Из веществ второй группы Скривен и Хельшер [238] использовали глицерин для анализа альдегидов, кетонов и воды, а Кейн и Стивенс [239] — полиэтиленгликоль для анализа воды в гидразине. Браунинг и Ваттс [240] использовали комбинацию жидких фаз обеих групп для количественного анализа смесей, содержащих воду, этиловый спирт, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод, ацетон и хлороформ. Для анализа применяли две колонки, из которых первая, короткая колонка была заполнена насадкой, состоящей из трикрезилфосфата на целите, вторая — насадкой, состоящей из глицерина и 2-бис-(метоксиэтил)-фталата на огнеупорном кирпиче.

Детектирование воды осуществляли двумя способами: во-первых, воды как таковой при помощи катарометра и, во-вторых, путем превращения воды в другое соединение, такое, как водород, метан или ацетилен. Последнее из

этих соединений образуется в результате реакции воды с карбидом кальция, причем эта реакция может служить основой очень чувствительного метода детектирования воды пламенно-ионизационным детектором. На первый взгляд кажется, что этот метод совсем легко реализовать практически, однако это не так. Имеющиеся здесь трудности связаны с тем, что требуется довольно продолжительное время для полного завершения реакции воды с карбидом кальция, а также с тем, что наряду с этой реакцией идет большое число различных побочных реакций, в результате которых, кроме ацетилена, образуются и другие соединения.

Для образования водорода из воды, содержащейся в газообразных пробах, Ядзима и сотр. [241] использовали реакцию воды с LiAlH_4 и затем отделяли водород от других газов на колонке, заполненной молекулярным ситом 5А. Старшев и Воеводкин [242] использовали для этой цели реакцию воды с натрием. В обоих случаях удавалось определить 0,1 мкг или меньше воды*.

Для определения содержания воды порядка миллионных долей ($10^{-4}\%$) Карлстон и сотр. [243] вначале проводили концентрирование** воды в газообразной пробе, пропуская ее через трубку длиной около 33 см, заполненную насадкой, состоящей из полиэтиленгликоля 200 на целите и охлажденной до 10°C . Они показали, что при скорости потока газа в трубке 100 мл/мин вода удерживается в ней в течение 4 ч. При нагревании трубки до

* Следует также указать на возможность использования для реакционного определения воды гомогенного реагента — раствора натрийалюминийгидрида в тетрагидрофуране [Березкин В. Г., Мысак А. Е., Полак Л. С., Нефтехимия, 4, 156 (1964); Березкин В. Г., Мысак А. Е., Полак Л. С., Химия и технология топлив и масел, 1964, № 2, 67]. Вода количественно реагирует с указанным реагентом с образованием водорода, который в случае необходимости отделяют от других газов (азота, метана и др.) на колонке с молекулярным ситом. — Прим. ред.

** При концентрировании следов воды высокую селективность демонстрируют реакционные методы. В работе Алишоева В. Р., Березкина В. Г., Коломиец Л. Н., Татаринского В. С. «Газовая хроматография», вып. 10, НИИТЭХИМ, М., 1969, стр. 92, предложено применить для концентрирования следов воды насадку из солей, образующих кристаллогидраты (например, хлорид кальция и др.). — Прим. ред.

80°C водяной пар выходит из нее и его можно отделить от других газов на хроматографической колонке длиной около 66 см с насадкой, состоящей из полиэтиленгликоля 200 на целите. Этот способ позволяет концентрировать и определить $0,2 \text{ млн}^{-1}$ воды в пробе объемом 10 л.

В качестве инертных хроматографических носителей обычно применяют огнеупорный кирпич и целит, однако из-за поглощения ими воды хроматографические пики получаются заметно асимметричными. Подобная адсорбция характерна для многих полярных веществ; иногда от нее можно избавиться, заменив огнеупорный кирпич, целит и другие материалы измельченным ПТФЭ* [244].

Иногда трудности, связанные с получением симметричных хроматографических пиков воды в жидкой фазе, становятся не столь ощутимыми, если вода присутствует в пробе в газообразном состоянии, по крайней мере в концентрациях ниже уровня насыщения. Однако применение материалов типа пористых полимеров облегчило получение симметричных хроматографических пиков воды, что видно из хроматограммы, приведенной на рис. 70.

Пример 1 [243]

Размеры колонки: длина ~ 66 см, диаметр ~ 6 мм

Насадка: 30% полиэтиленгликоля 200 на огнеупорном кирпиче, 20—30 меш

* Ввиду способности воды адсорбироваться на поверхности твердых диатомитовых носителей целесообразно использовать для ее определения политетрафторэтиленовые носители. Хорошее отделение зоны воды от углеводов было достигнуто на колонке, заполненной 15% ализона L на фторопласте-4 [Береснев А. И., Форов В. Б., Мирзаянов В. С., Мацеева Н. В., Ж. анал. хим., 24, 280 (1969)]. Неплохие результаты также были получены при разделении смесей воды с различными кислородсодержащими соединениями на колонках с хлоридом натрия, импрегнированным полиэтиленгликолем [Сагалович А. В., Якерсон В. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 5, 882; Перевесинский И. Ф., Автоматизация и контрольно-измерительные приборы, 1972, № 1, 18]. Весьма перспективно также для прямого определения воды применение пористых полимеров, например полисорба-1 (чувствительность при использовании стандартных катарометров 10^{-2} — $10^{-3}\%$ воды в пробе) [Мироснова О. Ф., Ж. анал. хим., 28, 1561 (1973); Алексеева К. В., Соломатина Л. С., Промышленность синтетического каучука, 1973, № 5, 12]. Следует отметить, что определение следов воды на пористых полимерах следует проводить при возможно более высокой температуре, чтобы свести к минимуму явления нежелательной адсорбции в порах сополимера. — Прим. ред.

Температура: 80 °C

Газ-носитель: гелий, 100 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): сероводород—0,1; аммиак—0,6; вода—11,5; бензол—1,1; гексен-1—0,2; циклогексан—0,3; изопрен—0,2; *n*-гексан—0,1; метилмеркаптан—5,0; *n*-бутан—0,1 (газы, вышедшие из ловушки с полиэтиленгликолем)

Пример 2 [239]

Размеры колонки: (алюминиевая), длина ~ 27,5 см, диаметр ~ 6 мм

Насадка: 20% карбовакса 1500 на огнеупорном кирпиче 30—60 меш

Температура: 80—90 °C

Газ-носитель: гелий, 130 мл/мин

Детектор: катарометр

Удерживаемые объемы (мл): *асимм*-диметилгидразин—429; вода—1056; гидразин—3160

Пример 3 [240]

Размеры колонки: длина ~ 1,3 м, внутренний диаметр ~ 6 мм
Насадка: 30% глицерина + 20% 2-бис-(метоксиэтил)-фталата на огнеупорном кирпиче С-22, плюс ~ 33 см 26% трикрезилфосфата на целите (для увеличения времени удерживания простого эфира)

Температура: 25 °C

Газ-носитель: гелий, 100 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): воздух—0,3; диэтиловый эфир—1,1; этиловый спирт—2,5; вода—8,0

Пример 4 [244]

Размеры колонки: длина 2 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: 20% ди-*изо*-децилфталата на носителе хромосорб, 60—80 меш

Температура: 75 °C

Газ-носитель: гелий, 40 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): «легкие газы» — 1,0; ацетальдегид—2,5; вода—4,0

Пример 5 [244]

Размеры колонки: длина 2 м, внешний диаметр ~ 6 мм

Насадка: 10% карбовакса 1500 на тефлоне зернением менее 35 меш

Температура: 110 °C

Газ-носитель: гелий, 40 мл/мин

Детектор: катарометр

Время удерживания (мин): «легкие газы» — 2,0; ацетальдегид—4,0; метилацетат—5,5; этанол—9,0; вода—15,0

Пример 6 [204]

Размеры колонки: (нержавеющая сталь), длина ~ 2,3 м, внутренний диаметр ~ 8 мм

Насадка: 20% полиэтиленгликоля 1500 на носителе хромосорб, 30—60 меш

Температура: 90 °C

Газ-носитель: гелий, 160 мл/мин

Детектор: катарометр (на термисторах)

Время удерживания (мин): постоянные газы—1,5; цианистый водород—3,5; вода—9,0

КРЕМНЕВОДОРОДЫ, БОРОВОДОРОДЫ И ГИДРИДЫ ГЕРМАНИЯ

Хроматографическое поведение соединений этой группы, и не только самих кремневодородов, бороводородов и гидридов германия, но и их алкильных и галоидных производных, аналогично поведению алканов и их производных. Используя колонку с насадкой из силиконовой жидкости 702 на целите, Борер и Филлипс [245] показали, что график зависимости удерживаемого объема от числа атомов кремния или германия в молекуле линейен, по крайней мере для соединений до $n\text{-Si}_5\text{H}_{12}$. Детектирование этих соединений осуществляли катарометром.

Позже Филлипс и сотр. [246] заметили, что при горении соединений бора пламя окрашивается в зеленый цвет и по этой окраске можно детектировать соединения бора пламенно-эмиссионным детектором с подходящим оптическим фильтром.

Обычно не возникает больших трудностей при хроматографическом анализе упомянутых соединений с использованием самых обычных неподвижных фаз и носителей. Химическая активность этих соединений в некоторой степени затрудняет обращение с ними и заставляет тщательнее обычного сушить и дегазировать колонку и материал насадки. Майерс и Путнам [247] использовали химическую активность трихлорида бора для обезвоживания содержимого хроматографической колонки пропуском через нее перед анализом 5 мл порций этого газа.

Они применяли разнообразные неподвижные фазы, указанные ниже в примерах 1—4, и проводили разделение на медных колонках с наружным диаметром ~ 6 мм, используя гелий в качестве газа-носителя и катарометр для детектирования. Чувствительность обнаружения водорода во всех анализировавшихся пробах была хорошей. Исследователи объяснили это тем, что при выходе

из холодной колонки водород прогревался быстрее газа-носителя (гелия) и поступал в детектор уже при комнатной температуре. В ходе экспериментов Майерс и Путнам обнаружили, что если неподвижная фаза оставалась насыщенной трифторидом бора, то удавалось разделить BHC_2I_2 и $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ при температуре 40°C .

Для разделения смесей бороводородов Кауфман и сотр. [248] применяли в качестве неподвижной фазы жидкий парафин. Для осуществления более трудного отделения этана от бороводорода они использовали и несколько более полярную жидкость октол S (пример 6). В ходе этого анализа авторы обнаружили разложение B_5H_{11} с образованием B_2H_6 и B_4H_{10} . Фактически полным это разложение было лишь в случаях, когда в пробах содержались малые количества B_5H_{11} .

Сили и сотр. [249] для отделения диборана (B_2H_6) от смесей метилборанов использовали в качестве неподвижной фазы минеральное масло (пример 7). Они отметили, что при этом в хроматографической колонке происходит разложение монометилдиборана — наименее устойчивого из метилдиборанов.

Рассел [250] продемонстрировал отделение моносилана от его метильных производных (пример 8). При этом он использовал насадку, состоящую из тетраизобутена на огнеупорном кирпиче C-22.

Примеры 1—4 [247]

	1	2	3	4
Длина колонки, м	~10	~3	~6	~1,3
Насадка:	Силиконовое масло ^а	Тефлон	Гексадекан ^а	Фторолуб ^б (Fluorolube)
Температура, $^\circ\text{C}$	0	-78	40	25
Относительное время удерживания:				
H_2	0,46	—	—	0,95
B_2H_6	0,62	—	0,97	—
HCl	1,00	1,00	1,00	1,00
$\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$	4,05	—	2,65	—
BHC_2I_2	—	1,81	4,70	—
BCl_3	—	4,54	6,30	2,72

^а На носителе хромосорб, 60—80 меш.

^б На тефлоне.

В примере 3 неподвижная фаза содержала трифторид бора, оставшийся в ней от анализа предыдущей пробы.

Пример 5 [248]

Размеры колонки: (медная), длина ~ 3 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: 30% парафинового масла на целите 545, 60—110 или 60—80 меш

Температура: 27°C

Газ-носитель: гелий, 111 мл/мин

Детектор: катарометр (на термисторах)

Время удерживания (мин): B_2H_6 —2; B_4H_{10} —7; B_5H_9 —19; B_5H_{11} —26

Пример 6 [248]

Размеры колонки: (медная), длина ~ 3 м, наружный диаметр ~ 6 мм

Насадка: 30% октола S на целите 545, 60—100 или 60—80 меш

Температура: 60°C

Газ-носитель: гелий, 24 мл/мин

Детектор: катарометр (на термисторах)

Время удерживания (мин): C_2H_6 —2,8; B_2H_6 —3,5; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ —15,0

Пример 7 [249]

Размеры колонки: длина 125 см, внутренний диаметр 0,4 см

Насадка: 38 ч. минерального масла на 100 ч. огнеупорного кирпича, 52—65 меш

Температура: 0°C

Газ-носитель: гелий, 2,73 мл/мин

Время удерживания (мин): B_2H_6 —8,0; $\text{B}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ —12,5; $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ —18,0; $1,1\text{-B}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ —27,0

Пример 8 [250]

Размер колонки: длина 4 м

Насадка: тетраизобутен на огнеупорном кирпиче C-22

Температура: 30°C

Газ-носитель: гелий

Относительное время удерживания: SiH_4 —0,27; SiH_3CH_3 —0,36; $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ —0,59; $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ —1,0; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ —1,63

ГЛАВА 15

*Примеры некоторых полных анализов***КАМЕННОУГОЛЬНЫЙ, СВЕТИЛЬНЫЙ, ВОДЯНОЙ, ГЕНЕРАТОРНЫЙ, ДОМЕННЫЙ И РУДНИЧНЫЙ ГАЗЫ**

За исключением генераторного газа, полный анализ всех указанных выше газообразных смесей включает определение обычных неорганических газов и метана. В анализе каменноугольного и светильного газов часто дополнительно требуется определять заметные количества высших углеводородов. Несмотря на то что кислород в этих смесях не содержится, лишь в редких случаях можно считать, что он полностью отсутствует в анализируемой пробе в виде примеси из воздуха, внесенной при отборе пробы или на предыдущих стадиях анализа. Определение кислорода проводят для измерения степени этого загрязнения. Присутствие кислорода в смесях, обычно не содержащих его, указывает на вероятную ошибку определения содержания в смеси азота.

Для полного анализа этих смесей (за исключением определения высших углеводородов) необходимо проводить разделения с использованием по меньшей мере двух хроматографических колонок либо в той или иной степени программировать температуру колонки. В литературе уже описаны два таких метода программирования температуры колонок с молекулярным ситом. Грейвен [25] разделил смесь водорода, кислорода, азота, метана, окиси углерода и двуокиси углерода, применив метод, который особенно эффективен в анализе газообразных смесей, не содержащих значительных количеств высших углеводородов. Анализ при несколько более высоких температурах проводил Хортон [160]. В этом анализе при комнатной температуре из колонки выходили водород,

кислород, азот, метан и окись углерода, а затем — при программировании температуры колонки до 300 °C — этан, этилен, пропан, ацетилен и бутан.

Программирование температуры колонки не совсем удобно для повторяющихся разделений, поскольку перед каждым следующим разделением колонку приходится охлаждать или выжидать ее охлаждения. Методы полного количественного анализа этого типа достаточно разработаны и здесь не рассматриваются.

Более широкую область применения имеет метод полного анализа по меньшей мере с двумя хроматографическими колонками. Наиболее простая система включает два или большее число хроматографов, каждый из которых предназначен для проведения заданного определения. Так, в анализе каменноугольного или светильного газа определение водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода можно осуществить на хроматографе с колонкой, заполненной молекулярным ситом, определение двуокиси углерода и углеводородов C_2 — при помощи второго хроматографа с колонкой, заполненной силикагелем или активированным древесным углем, определение высших углеводородов — при помощи третьего хроматографа с колонкой, содержащей подходящим образом модифицированные окись алюминия или разделительную жидкость. Этот метод полного анализа газов применяли Киппинг и Джеффри [251].

Еще один метод заключается в использовании одного хроматографа с несколькими колонками и детекторами. Колонки и детекторы можно соединять последовательно, параллельно или последовательно-параллельно. Подобную систему колонок и детекторов описали Борхем и Мархофф [252]. Эта система, а также система, состоящая из нескольких отдельных хроматографов, подробно обсуждаются ниже. Системы с двумя или большим числом параллельно соединенных колонок нельзя считать эффективными, поскольку их работа основана на предположении о том, что в каждом анализе деление пробы между колонками происходит одним и тем же образом. И хотя некоторые делители потока обеспечивают деление пробы с достаточной точностью, о большинстве других этого сказать нельзя. Если же вводить две или боль-

шее число проб в различные входные устройства, то использование системы параллельно соединенных колонок не дает, по-видимому, больших преимуществ.

Метод I. Использование нескольких хроматографов

Этот метод применяли Киппинг и Джеффри [251] для проведения полного анализа газов процесса Фишера — Тропша. Исходные газы фактически представляют собой смеси типа водяного газа, но с высоким содержанием окиси углерода. В выходящих газах содержатся заметные количества водорода, окиси углерода, азота, двуокиси углерода и газообразных углеводородов. Кислород обычно не содержится в этих газах, но, как было отмечено выше, необходимо предусмотреть способы его определения.

Метод, разработанный для анализа этих газов, непосредственно применим и к анализу таких газообразных смесей этой группы, в которых требуется определять те же компоненты в тех же диапазонах концентраций. Помимо всего прочего, в анализе каменноугольного и светильного газов может потребоваться определение ароматических соединений, особенно бензола, что не предусматривается схемой данного метода.

Для проведения анализа этим методом необходимы три хроматографа. Первый хроматограф предназначен для разделения смеси водорода, кислорода, азота, метана и окиси углерода. В нем используются две последовательно соединенные медные или бронзовые колонки одного диаметра. Первая колонка имеет длину примерно 2,4 м и заполнена древесным углем, вторая — длину около 1 м и заполнена молекулярным ситом 5А. Из этой комбинации колонок окись углерода выходит до метана. В качестве детектора в первом хроматографе используется катарометр.

Газопроводная система этого хроматографа крайне проста. В качестве газа-носителя используют аргон, регулирование газового потока осуществляют при помощи двухступенчатого перепускного клапана, установленного на головке газового баллона. Имеется, кроме того, и игольчатый клапан, который полезен, но не необходим. Между перепускным клапаном на головке баллона и

игольчатым клапаном, установленным на хроматографе, имеется ловушка, заполненная таблетками молекулярного сита 5А, предназначенная для осушения газа-носителя. Пройдя через игольчатый клапан, поток аргона поступает в сравнительную ячейку катарометра, а оттуда — в устройство для введения пробы, которое представляет собой байпасную камеру с колпачком для введения пробы шприцем.

Из этого устройства поток газа-носителя с пробой поступает в хроматографическую колонку и затем в чувствительную ячейку катарометра. В конце газопроводной системы установлен ротаметр, калиброванный на аргон; при необходимости его можно заменить измерителем потока с мыльной пленкой.

Электрическая цепь этого хроматографа также очень проста. За исключением некоторых незначительных упрощений, она аналогична схеме, приведенной на рис. 27. Данный хроматограф применяют лишь для обычных анализов, поэтому потенциометр, регулирующий ток мостика, заменен постоянным сопротивлением, задающим фиксированное значение тока, равное 115 мА. Для питания цепи используют стабилизированный источник питания, работающий от электрической сети. Мостик Уитстона составлен из четырех филаментов катарометра. Потенциометрическая цепь для самописца заменена в этой схеме простой комбинацией двух постоянных сопротивлений на 50 и 200 Ом. Это позволяет либо использовать полную чувствительность самописца (полная шкала 3 мВ), либо уменьшать ее (полная шкала 15 мВ). Уменьшать чувствительность самописца необходимо лишь при определении содержания водорода в тех газах, в которых он является главным компонентом. Имеется также и устройство для «смещения» нулевой линии детектора.

Все части данного хроматографа, за исключением самописца, помещают в контейнер с двойными стенками, который играет роль термостата. Внутри контейнера поддерживается постоянная температура 35 °С (подробно этот термостат описан в гл. 6).

Второй хроматограф аналогичен первому. В нем установлена колонка длиной около 27 см, заполненная акти-

вированным древесным углем. Используется этот хроматограф для определения двуокиси углерода. В качестве газа-носителя в этом хроматографе применяют не аргон, а водород или гелий. Ток мостика в цепи детектирования, питаемой также от стабилизированного источника питания, равен 150 мА.

Третий хроматограф предназначен для определения углеводов $C_1—C_4$. В качестве газа-носителя в нем используют смесь водорода и азота, газообразную пробу вводят шприцем непосредственно в поток газа-носителя. Колонка такого хроматографа имеет длину около 3,3 м и заполнена окисью алюминия, модифицированной 4% жидкого парафина. Выходящие из колонки углеводороды поступают в пламенно-ионизационный детектор. Полученная на такой колонке хроматограмма разделения углеводов, содержащихся в остаточном газе, приведена на рис. 61.

Установленное этим методом полное содержание компонентов газообразной смеси типа перечисленных выше должно составлять около 100%. Как показывает практика, этим методом можно без особого труда получить значение полного содержания компонентов в смеси в пределах 98—102%, а квалифицированный аналитик почти всегда может получить значение полного содержания в пределах 99—101%. Полученные результаты «нормализуют», т. е. корректируют к 100%. Ни вода, ни аргон не определяются этим методом. За исключением, быть может, анализов некоторых газов, состоящих в основном из азота, выделенного из воздуха, это не приводит к серьезным ошибкам.

Аналогичный метод применили Хилл и Сонли [253]. Они вели анализ при помощи системы с четырьмя каналами, каждый из которых включал устройство для введения проб, колонку, детектор (с термисторами), устройство для регулирования потока газа-носителя, устройство, задающее ток мостика в электрической цепи, и аттенюатор. Первый и второй каналы имели общую регистрирующую систему, два других канала были полностью независимы.

Первый канал предназначался только для определения водорода. Хроматографическая колонка этого кана-

ла имела длину около 1,7 м, была заполнена силикагелем и работала при комнатной температуре. В качестве газа-носителя в первом канале использовали аргон. В остальных трех каналах в качестве газа-носителя применяли водород, колонки этих каналов работали при температуре 50 °С. Хроматографическая колонка второго канала имела длину около 4,6 м и была заполнена молекулярным ситом 13X. На этой колонке вели разделение смеси кислорода, азота, окиси углерода и метана. Колонка третьего канала имела длину около 1 м и была заполнена силикагелем. В ней происходило разделение смеси этана, двуокиси углерода и метана. Наконец, колонка четвертого канала имела длину около 8,2 м и была заполнена насадкой, состоящей из 20% жидкой фазы бис-(2-этоксиэтил)-адипат на носителе хромосорб W. В ней осуществлялось разделение смеси пропана, пропена и углеводов C_4 .

Метод II. Использование одного хроматографа

В анализе этим методом используют лишь одну газопроводную систему и анализируют лишь одну пробу. Эта проба проходит через две или большее число хроматографических колонок, между которыми помещены чувствительные элементы хроматографических детекторов, как правило катарометров, причем часто катарометров с термисторами.

Наиболее простой является система, включающая две колонки и три чувствительных термисторных элемента, расположенных соответственно у выхода из второй колонки, между колонками и перед устройством для введения пробы. Для анализа газообразных смесей типа описанных выше требуется обеспечить отделение кислорода от азота и поэтому вторую колонку этой системы заполняют молекулярным ситом. Для этой цели достаточно, по-видимому, слоя молекулярного сита толщиной около 1,8 м. Насадка первой колонки должна обеспечивать разделение двуокиси углерода и газообразных углеводов и их отделение от постоянных газов. Подобная система описана в работе [254]. Первая колонка этой системы, длиной около 1,8 м, содержит гексаметилфосфорамид, вторая, длиной около 2,6 м, заполнена молекуляр-

ным ситом 13X. Водород, кислород, азот, метан и окись углерода быстро проходят через первую колонку и выходят из нее в виде одной хроматографической полосы, которая регистрируется чувствительным элементом между колонками в виде общего хроматографического пика.

Разделение этих газов идет в процессе прохождения их через вторую колонку, так что второй чувствительный элемент регистрирует их в виде отдельных хроматографических пиков. Разделенные на первой колонке двуокись углерода и газообразные углеводороды регистрируются первым чувствительным элементом, расположенным между колонками. Длины двух колонок подобраны так, что в момент прохождения компонентов анализируемой смеси мимо второго чувствительного элемента, мимо первого элемента течет лишь чистый газ-носитель и наоборот.

Более сложную систему описали Борхем и Мархофф [252]. В ней используют пять термисторных элементов, причем в заданный момент один из них автоматически подключается к цепи мостика. Остальные термисторы поддерживаются в это время в «состоянии готовности» специальной системой подогрева.

Первая колонка заполнена силикагелем, вторая — молекулярным ситом, причем насадка каждой из них разделена на две части, между которыми, так же как и между колонками, у выхода из второй колонки и перед устройством для ввода пробы первой колонки помещается чувствительный термисторный элемент. Молекулярное сито во второй колонке активируют обычным образом, а первый слой силикагеля в первой колонке дезактивируют добавлением воды для повышения степени разделения.

Газопроводная система этого хроматографа устроена следующим образом. Газ-носитель из газового баллона через регулятор давления проходит через сравнительную термисторную ячейку катарометра и поступает в устройство для введения пробы. Оттуда газовый поток направляется в первую колонку длиной 2 м, заполненную силикагелем зернением 40—80 меш, дезактивированную 4% воды. После этой колонки поток проходит мимо первого (№ 1) чувствительного термисторного элемента и поступает во вторую колонку, аналогичную пер-

вой, но заполненную активированным силикагелем. Затем поток проходит мимо второго (№ 2) чувствительного термисторного элемента и поступает в колонку длиной 2 м, заполненную активированным молекулярным ситом зернением 40—60 меш. После этой колонки газовый поток проходит мимо третьего (№ 3) чувствительного элемента, во вторую такую же колонку с молекулярным ситом и, наконец, мимо четвертого (№ 4) чувствительного элемента, установленного у выхода из этой колонки.

Борхем и Мархофф предназначали эту систему для анализа топливных газов, компоненты которых детектируются в следующем порядке. Номера у приведенных ниже компонентов обозначают чувствительные элементы, при помощи которых регистрируются эти компоненты. Чувствительные элементы подключают к цепи мостика в надлежащие моменты времени в следующем порядке:

	Номер элемен- та		Номер элемен- та
Этан	1	Метан	3
Двуокись углерода	1	Пропен	1
Кислород	4	Изобутан	1
Пропан	1	Окись углерода	4
Азот	4	Этилен	2
		Бутены	1

Требуемая для этого устройства сложная система переключения является его существенным недостатком. Еще один недостаток заключается в том, что для сколько-нибудь точного определения двуокиси углерода в качестве газа-носителя приходится использовать водород или гелий, а это не позволяет определить содержание в пробе водорода. Относительно низка и чувствительность этой системы к компонентам, присутствующим в малых количествах, хотя некоторого улучшения в этом отношении можно добиться, увеличив пробу или выбрав подходящий газ-носитель.

Простую систему для определения углеводородов до C_2 включительно и воды описал Форси [255]. В ней применяют последовательно соединенные колонки с насадкой из порпака Q и с молекулярным ситом. В колонке с молекулярным ситом происходит разделение легких ком-

понентов пробы, выходящих из колонки с порпаком Q в виде одной хроматографической полосы. После выхода CO_2 , H_2O и углеводородов C_2 вторая колонка выключается из системы.

Основное преимущество этого метода в том, что для анализа требуются лишь один хроматограф и один самописец. Однако это преимущество не столь значительно, как кажется на первый взгляд, поскольку используемые в анализе по методу I два хроматографа можно поместить в один термостат и установить один самописец (а также одну цепь для смещения нулевой линии), который по мере надобности можно переключать с одной мостиковой схемы на другую. Такая система не столь гибка, как система, состоящая из двух независимых хроматографов, однако в лаборатории авторов она зарекомендовала себя как идеальная система для анализа газообразных проб, которые не претерпевают заметного разложения со временем.

Несмотря на то что в анализе по методу Борхема и Мархоффа на подходящих колонках разделение углеводородов C_2 и высших углеводородов можно вести одновременно с разделением неорганических газов, с появлением пламенно-ионизационного детектора такие методы стали считать устаревшими. Благодаря присущим этому детектору высоким чувствительности и селективности для определения углеводородов во многих пробах стало гораздо выгоднее использовать отдельный хроматограф.

В анализе топливных газов определение углеводородов часто имеет большое значение, но в анализе более простых смесей, таких, как колошниковый, генераторный и рудничный газы, достаточно определения неорганических газов и метана. Для анализа этих смесей эффективен гораздо более простой вариант системы Борхема и Мархоффа или при анализе по методу I — простой двойной катарометр (либо два отдельных катарометра при анализе по методу II).

Визард и Винн [256], а также Бейкер и Хартвелл [257] применяли метод, весьма близкий описанному выше методу I, для анализа рудничных газов, причем они использовали также и описанный выше способ анализа со смещением нулевой линии самописца. Феллс и сотр.

[258] также при помощи метода I анализировали топливные газы, причем разделение и определение двуокиси углерода, углеводородов C_2 и высших углеводородов они осуществляли на колонке с силикагелем. Метод I можно применять и в анализе газов нефтеперегонных заводов, хотя в этом случае для определения отдельных углеводородов в диапазоне C_1 — C_4 необходим третий хроматограф.

ВЫХЛОПНЫЕ ГАЗЫ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Неорганические вещества и углеводороды, содержащиеся в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, также можно определять методом I с использованием комбинации газовых хроматографов. Кроме углеводородов C_1 — C_4 , обычно содержащихся в топливных газах, в выхлопных газах имеются еще и углеводороды с пятью и большим числом атомов углерода в молекуле. Для определения этих соединений требуются температуры 40°C и выше.

Выхлопные газы дизельных двигателей содержат очень небольшие количества окиси углерода и водорода, и поэтому эти газы невозможно определить при помощи хроматографов, предназначенных для обычных анализов топливных газов. Требующуюся для этого чувствительность по отношению к окиси углерода можно обеспечить, применив короткую колонку с молекулярным ситом и водород или гелий в качестве газа-носителя. Определение и водорода, и окиси углерода в выхлопных газах дизельных двигателей можно, по-видимому, обеспечить при помощи гелиевого ионизационного детектора, используя гелий в качестве газа-носителя.

Такой способ определения предлагают Джеффри и Киппинг [259], причем они указывают также на возможность определения образующихся в этих газах серы и окислов азота. Сейчас, однако, в связи с появлением пористых полимерных адсорбентов разработаны более удачные способы определения этих химически активных газов. Условия для проведения таких определений указаны в предыдущих главах данной книги.

ГАЗЫ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ СИСТЕМ

При анаэробном разложении осадков сточных вод образуются газообразные продукты, содержащие метан, двуокись углерода, сероводород и аммиак. Эти газы содержат также кислород и азот. В небольших количествах при этом могут образовываться окись углерода и водород, хотя Грюну [30] не удалось обнаружить никаких следов водорода в газе, полученном при разложении этих осадков в лабораторном автоклаве.

Остроумный метод определения в одной пробе кислорода, азота, метана и двуокиси углерода в газообразных отходах осадков сточных вод описан в работе «Заметки о некоторых методах анализа газов» сотрудников Лаборатории по изучению загрязнения воды [167]. В соответствии с этим методом газообразную пробу вводят в поток газа-носителя (водорода; можно использовать и гелий) и сушат ее, пропуская поток через слой безводного сульфата кальция («дrierита») и перхлората магния («ангидрона»), после чего направляют в короткую колонку с силикагелем. В этой колонке происходит отделение двуокиси углерода от всех остальных компонентов анализируемой пробы. Газовый поток из колонки проходит затем через ячейку катарометра с двумя филаментами, в которой происходит детектирование двуокиси углерода. После катарометра газовый поток пропускают через трубку с едким кали для удаления содержащейся в нем двуокиси углерода и направляют во вторую колонку, заполненную молекулярным ситом 5А, в которой происходит разделение кислорода, азота и метана. Детектирование этих газов осуществляется во второй ячейке того же катарометра. Длины колонок подобраны таким образом, чтобы в процессе прохождения компонентов пробы через одну ячейку катарометра через другую проходил бы только чистый водород.

Грюн и Чжу [31] предлагают использовать несколько колонок для определения различных компонентов газообразных продуктов разложения осадков сточных вод. При этом для определения кислорода, азота и метана используют колонку с молекулярным ситом 5А и катарометр. При использовании в этом определении аргона в качест-

ве газа-носителя имеется возможность определять водород, а в определении кислорода не будет ошибки, связанной с выходом из колонки составной хроматографической полосы кислорода и аргона при использовании другого газа-носителя. Окись углерода может содержаться в этих газообразных смесях лишь в небольших количествах, которые невозможно обнаружить при анализе одной пробы. При необходимости аргон можно определить отдельно на короткой колонке с молекулярным ситом, работающей при низкой температуре (-78°C). Выделение из смеси двуокиси углерода осуществляют на короткой колонке с силикагелем или на несколько более длинной колонке, если требуется полное разделение смеси воздуха, метана и двуокиси углерода.

Одновременное присутствие сероводорода и аммиака во влажном газе канализационных систем считается маловероятным. Сероводород можно отделить от двуокиси углерода и других газов, содержащихся в смеси, на колонке длиной около 3,6 м с насадкой, состоящей из смеси 60:100 силиконовой смазки и огнеупорного кирпича. В этой колонке происходит необратимая адсорбция почти всего аммиака, содержащегося в пробе. Удовлетворительного отделения аммиака не обеспечила ни одна из применяемых колонок.

Определение газов в твердых материалах

Газообразные компоненты твердых материалов не являются чем-то необычным. Все твердые тела содержат определенные количества газов, физически адсорбированных на их поверхности. Некоторые газы содержатся в полостях или каналах внутри твердых частиц или даже растворены в твердом веществе. Газы могут присутствовать в твердых веществах и в связанном состоянии, как, например, двуокись углерода в известняках или карбонатных минералах. Другими примерами газов, которые хотя и не содержатся в твердых веществах, но могут быть получены из них окислением, являются двуокись углерода, получаемая из образцов стали, а также двуокись углерода, вода, двуокись серы и азот, получаемые из органических материалов.

Для определения этих газов достаточно иметь простейший хроматограф, состоящий из подходящей колонки, катарометра и простой мостиковой цепи. Все эти части хроматографа уже были рассмотрены выше. Что же касается описываемого в гл. 17 определения газов, выделенных из жидких образцов, то самые большие трудности, вероятно, связаны с операциями выделения этих газов из образцов.

Один из наиболее простых способов выделения газов из твердого материала заключается в том, что материал расплавляют и выделившиеся газы уносят потоком инертного газа. Реализация этого способа связана с очевидными практическими трудностями, однако, несмотря на это, Кашиме и Ямагаки [260] удалось таким образом определить водород в металлическом алюминии. Определение они осуществили хроматографическим методом, причем для уноса водорода, выделяющегося из расплавленного алюминия, был использован поток азота. Эти же исследователи [261] определили водород в чугуна. Для

этого они нагревали образцы чугуна до температуры 750 °C в потоке аргона и через определенные интервалы времени измеряли содержание водорода в этом потоке. Для определения содержания кислорода и азота в различных образцах стали образцы расплавляли в предварительно нагретых графитовых тиглях и определяли образующуюся окись углерода и выделяющийся азот. Вначале Кох и Лемм [262] определили окись углерода методом инфракрасной спектрометрии, а затем Кашиме и Ямагаки [263], а также Бриану и Бонфиглио [264] удалось определить оба газа хроматографически.

Для выделения кислорода (в форме окиси углерода) и азота из образцов тугоплавких металлов Виндж и Фассел [265] применили электрическую дугу между угольными электродами и платиновый флюс. Выделяющиеся газы попадали в неподвижную атмосферу гелия, пробу которой затем анализировали хроматографически.

Однако наиболее широко применяемым методом выделения газов, растворенных в образцах металлов, является вакуумная плавка. Левис и Мелник [266] использовали этот метод для определения содержания кислорода и азота в металлах, и в частности в некоторых стандартных сортах стали. Для этого они применили хроматограф типа СС-1 фирмы «Beckman» с катарометром. Колонку хроматографа заполняли молекулярным ситом. Вместо обычного дозирующего крана в хроматографе была установлена поглотительная медная трубка длиной около 33 см с наружным диаметром примерно 6 мм. В этой трубке между двумя кусочками стекловаты помещали 2 г молекулярного сита 5А в таблетках. В анализе эту трубку использовали следующим образом. Сначала закрывали кран 1 (рис. 74) и открывали кран 2, в результате чего происходила дегазация трубки под действием вакуума. После этого кран 2 закрывали, открывали кран 1 и происходило поглощение газа, выделяющегося в вакууме из нагретого металла, на таблетках молекулярного сита, предварительно охлажденных жидким азотом или жидким кислородом. Затем кран 1 закрывали и поворачивали кран с поглотительной трубкой, в результате чего через трубку начинал течь поток га-

за-носителя гелия со скоростью 70 мл/мин, а трубку при этом нагревали до 300 °С.

Разделение анализируемых газов осуществляли на колонке длиной около 1,8 м, заполненной молекулярным ситом. Хроматографические пики были получены для водорода, кислорода, азота и окиси углерода; однако определены были лишь кислород и азот.

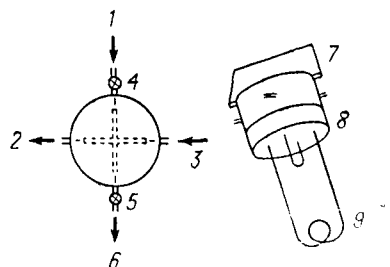


Рис. 74. Дозирующий кран для экстракции в вакууме [266].

1 — образец под небольшим давлением; 2 — к хроматографу; 3 — гелий; 4 — запорный кран 1; 5 — запорный кран 2; 6 — к вакуумному насосу; 7 — ручка крана; 8 — подвижная пластина; 9 — адсорбционная петля.

Галвей [267], а также Юранек и Амброва [268] описали методы определения углерода в сталях, а Хиллен и Текрей [269] определили концентрацию гелия и водорода в газах, выделенных из облученного бериллия путем плавки в вакууме. Галвей применял газовый хроматограф и аргон в качестве газа-носителя и измерял количество двуокиси углерода, образующейся при окислении содержащегося в сплаве углерода. При этом хроматографические пики двуокиси углерода получались отрицательными. Этот факт, а также малая чувствительность такого определения свидетельствуют о том, что данный хроматограф — не наилучший прибор для такого определения. Для проведения анализа Галвей сжигал образцы стали в потоке кислорода при температуре 1050—1100 °С и пропускал образующиеся при этом газы сквозь двойную U-образную тонкостенную ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Эта ловушка служила дозирующей пет-

лей устройства для введения пробы в хроматограф. После полного улавливания газов в ловушке ее тщательно откачивали для удаления избытка кислорода, закрывали краны на обоих ее концах и выдерживали для прогревания содержимого ловушки до комнатной температуры. После этого потоком аргона содержимое ловушки переносили в хроматографическую колонку.

Колонка имела длину 60 см, температуру 100 °С и была заполнена активированным древесным углем зернением 100—120 меш. В результате разделения были получены хроматографические пики кислорода, двуокиси углерода, а также — при наличии в образце серы — двуокиси серы. Данных, позволяющих судить о точности определения серы, в работе [267] нет; углерод был определен с точностью $\pm 0,1$ мг при полном содержании углерода в образцах стали весом 1—2 г в пределах 0—3,0 мг.

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ И МИНЕРАЛЫ

Содержание двуокиси углерода в карбонатных породах и минералах нетрудно определить высвобождением двуокиси углерода под действием минеральной кислоты и последующим хроматографическим анализом образующихся при этом газов. Карпентер [270], например, высвобождал двуокись углерода действием 3 н. раствора соляной кислоты в закрытой системе. После завершения реакции порцию выделившихся газов он вводил в обычный газовый хроматограф с катарометром. Колонка этого хроматографа была заполнена силикагелем. Предельно обнаружимая концентрация двуокиси углерода была при этом равна $0,2 \text{ мл}^{-1}$ (по весу).

Несколько иной способ использовали Джеффри и Киппинг [15]. Они разлагали образец ортофосфорной кислотой в реакционном сосуде, соединенном с хроматографом, так что вся образующаяся двуокись углерода использовалась для определения. Для детектирования они применяли обычный катарометр с мостиковой схемой. Колонка хроматографа была заполнена силикагелем. Круглодонный реакционный сосуд (рис. 75) имел объем около 12 мл. Образующаяся в результате реакции двуокись углерода предварительно собиралась в специ-

альном сосуде для хранения газа объемом около 50 мл, откуда затем попадала в поток водорода — газа-носителя, поступающего в хроматографическую колонку. Для предотвращения порчи колонки поток водорода с дву-

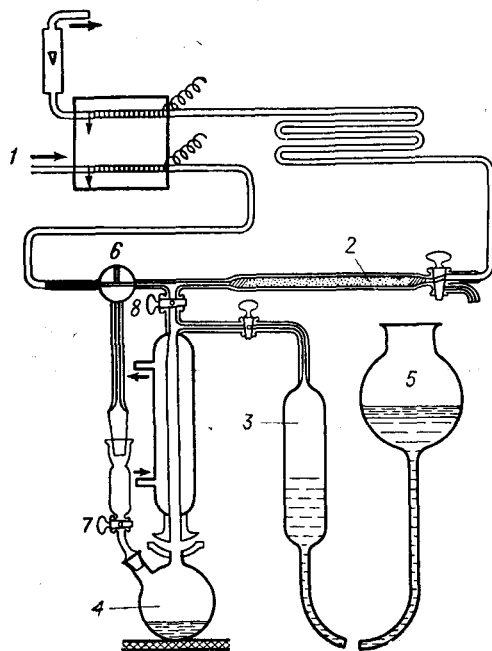


Рис. 75. Устройство для определения двуокси углерода в породах и минералах [15].

1 — ввод газа-носителя; 2 — силикагель; 3 — резервуар для хранения газа; 4 — реакционная колба; 5 — резервуар с ртутью; 6—8 — краны.

окисью углерода предварительно пропускали через осушительную трубку длиной около 10 см, заполненную силикагелем грубого помола. При необходимости силикагель в этой трубке можно было регенерировать, нагревая трубку и пропуская через нее поток водорода в атмосферу. Все устройство было оборудовано несколькими

кранами, которые позволяли направлять поток водорода из сравнительной ячейки катарометра в хроматографическую колонку через реакционный сосуд или минуя его. Все конические шлифы были усилены пружинами и защищены манжетами из политетрафторэтилена. Шаровое сочленение также было усилено пружинной и смазано смазкой апиезон Т.

Перед началом анализа поток водорода пропускали через сравнительную ячейку катарометра прямо в хроматографическую колонку. Затем поворачивали кран 6 и кран 7, в результате чего из воронки в реакционный сосуд с образцом начинала поступать разбавленная (1:1) фосфорная кислота. После добавления таким образом 1—2 мл кислоты оба крана закрывали и опускали резервуар с ртутью с тем, чтобы газ из реакционного сосуда собирался в сосуде 3. Содержимое реакционного сосуда кипятили на микрорегорелке в течение 2—3 мин, а затем охлаждали сосуд, погрузив его в холодную воду. После этого поднимали резервуар с ртутью, возвращая газы из сосуда 3 в реакционный сосуд. Наконец, открывали краны 8, 6 и 7 и потоком водорода переносили газы из реакционного сосуда в хроматографическую колонку. Для калибровки системы в той же последовательности вели анализ пробы чистого карбоната кальция.

В более позднем варианте этого устройства вместо резервуара с ртутью и сосуда 3 применяли частичное откачивание реакционного сосуда.

Этот метод определения двуокси углерода применим и для других газов, которые можно получить при помощи простой химической реакции.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРУГИХ ГАЗОВ В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Для высвобождения газообразных компонентов из пород и минералов можно использовать относительно сложный и дорогой метод вакуумной плавки. Гораздо более простой метод описали Джеффри и Киппинг [115]. Для этого образцы нагревают с подходящим флюсом в платиновой лодочке, помещенной в небольшую кварцевую трубку длиной около 15 см, соединенную с газовым

хроматографом (рис. 76) при помощи кварцевого шарового сочленения. Пружина не обеспечивает достаточной герметичности этого сочленения, и поэтому ее заменили стяжными болтами с металлическими пластинами. Кроме того, сочленение слегка смазывают смазкой апиэзон Т. На рис. 76 это устройство показано в том виде, в

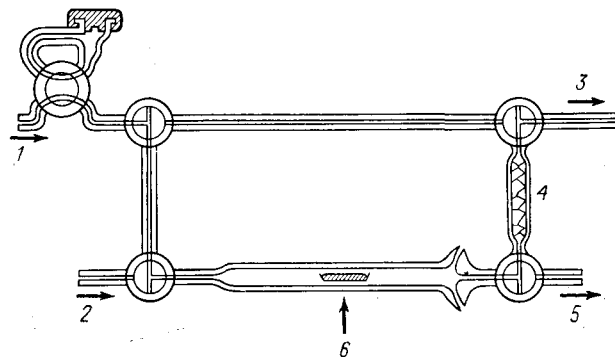


Рис. 76. Устройство для высвобождения газов из пород и минералов методом плавления [115].

1 — ввод газа-носителя; 2 — ввод инертного газа; 3 — к хроматографической колонке и катарометру; 4 — осушитель; 5 — вывод инертного газа; 6 — нагрев.

каком его применили авторы работы [115]. Его можно несколько усовершенствовать, используя второе шаровое сочленение на другом конце кварцевой трубки и приняв те же меры для обеспечения его герметичности.

Осушитель предназначен для продления срока службы колонки. Без него примерно каждые 10 дней придется регенерировать насадку колонки. В данном случае в качестве осушителя используют силикагель крупного зернения, но столь же эффективны и другие материалы.

Остальная часть устройства, не показанная на рис. 76, включает обычный катарометр с мостиковой цепью, потенциометрический самописец, измерители потока и другие измерительные приборы — все обычной конструкции.

Для разделения смеси водорода, кислорода, азота и окиси углерода используют колонку длиной около 2 м,

заполненную молекулярным ситом 5А. Эту же колонку применяют для определения гелия и аргона. Отделение двуокиси углерода осуществляют на колонке длиной около 70 см, заполненной активированным древесным углем. Выбор газа-носителя зависит от того, какой компонент требуется определить.

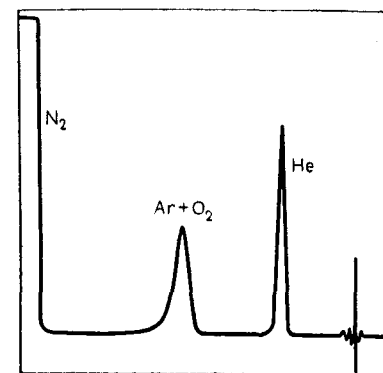


Рис. 77. Хроматограмма разделения смеси газов из образца горной породы [115].

Газ-носитель — водород; колонка заполнена молекулярным ситом; образец плавил в атмосфере азота.

Для разложения 50 мг измельченной породы используют 0,15 г флюса, представляющего собой смесь тетрабората натрия и вольфрамата натрия [271]. Берут навеску этой смеси в небольшой платиновой лодочке и тщательно плавят до полного удаления из нее всех поглощенных ею газов. Затем добавляют 50 мг измельченной анализируемой породы и помещают в кварцевую трубку. После этого собирают устройство, показанное на рис. 76, и потоком газа-носителя (азота, если в качестве газа-носителя используют водород) вытесняют из трубки имеющийся в ней газ.

Затем краны на обоих концах трубки закрывают (так что поток газа-носителя поступает в катарометр, минуя трубку) и нагревают трубку в течение продолжительно-

го времени с тем, чтобы обеспечить полное расплавление образца и выделение из него всех газообразных компонентов. После охлаждения трубки имеющиеся в ней газы переносят потоком газа-носителя в хроматограф. Для калибровки катарометра в поток газа-носителя обычным способом вводят пробу чистых газов.

При определении гелия в качестве газа-носителя используют водород, а плавление образца ведут в атмосфере азота. Отделение гелия, полученного из нескольких минералов, содержащих уран, от большого избытка азота не представляет трудностей (рис. 77). При определении водорода, кислорода и азота в качестве газа-носителя используют аргон. Установлено, что можно определить и аргон, но для этого требуются большие количества образца, которые невозможно расплавить в данном устройстве. Поэтому для определения аргона пробы плавят в отдельном устройстве.

Используя это устройство в комбинации со стандартным газовым хроматографом, оборудованным пламенно-ионизационным детектором и колонкой, заполненной модифицированной окисью алюминия, удалось показать, что в процессе плавления образовывалось или выделялось множество органических соединений, таких, как метан, этан, этилен, пропан, пропилен, ацетилен, изобутан, бутен-1, изобутен и бутен-2.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Легкость, с которой углеродные соединения можно превратить в двуокись углерода и воду, обусловила то, что газовую хроматографию стали применять для определения углерода и водорода в органических материалах. Дусвальт и Брандт [272] описали методику такого определения, в соответствии с которой после окисления образца до двуокиси углерода и воды получают ацетилен путем реакции образовавшейся воды с карбидом кальция. При этом можно определить и связанный азот после перевода его в газообразный азот. Парсонс и сотр. [273] также определяли связанный азот превращением его в газообразный азот; но они осуществляли по-

глошение двуокиси углерода и воды, образующихся в результате окисления образца.

Рейтсема и Ольфин [274], используя окись меди в качестве катализатора, превращали азот, содержащийся в связанной форме в органических материалах, в двуокись азота, а затем определяли образовавшуюся двуокись хроматографически. Если в образце содержится сера, то в процессе окисления углерода и водорода она превращается в двуокись серы. Для определения образующейся двуокиси серы Бюерман и Мелоун [28] использовали ловушку, охлаждаемую жидким азотом, и хроматографическую колонку, содержащую динонилфталат.

ГЛАВА 17

Определение газов в жидких материалах

Так же как и определение газов в твердых материалах, хроматографический анализ газов, выделяющихся из жидкостей, часто довольно прост. Для этого редко требуется сложное и дорогое оборудование, а сами методы анализа почти аналогичны методам, описанным в предыдущих главах. Для полного анализа смесей постоянных газов, выделенных из раствора, лучше использовать метод II (см. гл. 15) с двумя или большим числом последовательно соединенных колонок, а не метод I, для реализации которого требуются большие пробы.

В данной главе в основном рассмотрены методы выделения газов из жидких материалов перед хроматографическим анализом. Общие методы удобно объединить в следующие четыре группы, хотя, конечно, строгих границ между ними провести нельзя:

- выделение газообразных компонентов кипячением жидкого образца;
- выделение с использованием вакуума;
- методы извлечения;
- непосредственное введение жидкой пробы (в колонку или в какое-либо устройство перед колонкой).

Важным моментом при выделении газов из жидких образцов является то, чтобы полученная газообразная смесь была представительной, т. е. чтобы ее состав полностью соответствовал составу газообразных компонентов жидкой пробы или же чтобы происходило полное выделение из пробы нужного газообразного компонента.

ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ КИПЯЧЕНИЕМ ЖИДКОГО ОБРАЗЦА

Выделения газообразных компонентов добиваются кипячением либо самой жидкой пробы, либо жидкой пробы с добавленным в нее подходящим реагентом. Этим

методом Джеффери и Киппинг [275] пользовались для определения двуокиси углерода и закиси азота, растворенных в водных растворах моноэтаноламина.

Для выделения этих газов использовали устройство, применявшееся ранее для определения двуокиси углерода

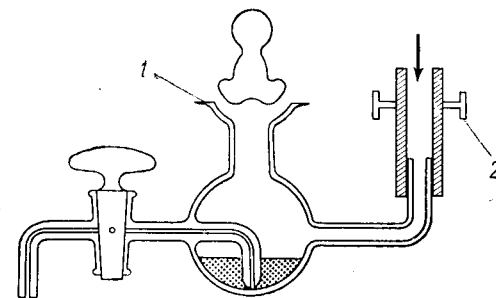


Рис. 78. Реакционный сосуд для высвобождения окиси азота из раствора [275].
1 — шаровое соединение; 2 — винтовой зажим.

да в твердых породах и минералах. Оно подробно описано в предыдущей главе (см. рис. 75). Реакционную колбу в этом устройстве заменили другой колбой таких же размеров, к которой была припаяна трубка с краном для отвода из колбы жидкого образца (рис. 78).

Выделение закиси азота без труда достигалось кипячением раствора в реакционной колбе. После кипячения и охлаждения колбы наблюдалось повторное растворение небольших количеств выделившегося газа в растворе. По этой причине сразу же после кипячения раствор удаляли из колбы (при повторном кипячении раствор закиси азота из него не выделялась). Выделившуюся из раствора закись азота отделяли от воздуха и двуокиси углерода на хроматографической колонке, заполненной активированным древесным углем. В качестве газа-носителя Джеффери и Киппинг использовали водород, однако безопаснее было бы работать с гелием. Для калибровки катарометра в колонку вводили известные количества закиси азота и измеряли площади получающихся хрома-

тографических пиков. Вводили эти пробы сквозь резиновую трубку, которая, однако, вскоре требовала замены, а также при помощи байпасного устройства для введения проб, встроенного в газопроводящую систему хроматографа.

Растворенную в жидких образцах двуокись углерода определяли тем же способом, что и в твердых образцах (см. гл. 16), за исключением того, что пробу нужной величины отбирали не взвешиванием, а пипеткой. Высвобождали двуокись углерода действием фосфорной кислоты, в связи с чем не было необходимости удалять из реакционной колбы жидкий образец сразу после кипячения, поскольку двуокись углерода практически нерастворима в кислых растворах.

Не всегда требуется соединять это устройство с газовым хроматографом. Так, Карри и сотр. [276] для определения нескольких летучих ядов в крови вводили шприцем 1 мл крови в небольшую цилиндрическую камеру емкостью около 7 мл с двумя боковыми трубками. Одна из этих трубок была закрыта самоуплотняющимся колпачком и служила для введения в камеру жидких проб и последующего отбора из нее проб газа. Вторая трубка была закрыта притертой пробкой и предназначалась для очистки камеры. В камеру помещали около 0,5 г твердого карбоната калия. После введения пробы камеру нагревали до 70 °С, погрузив ее на 1 мин в водяную баню. Карбонат калия уменьшает давление водяного пара в камере и, кроме того, при его растворении выделяется тепло, которое способствует прогреванию раствора.

Для проведения анализа из камеры отбирают пробу газа объемом 1 мл и вводят ее в стандартный газовый хроматограф с распределительной колонкой длиной около 4 м, заполненной насадкой, состоящей из 10% силиконового масла на носителе эмбацил зернением 60—80 меш. Температура колонки — комнатная; в качестве газа-носителя используют водород, детектирование осуществляют пламенно-ионизационным детектором. Этим методом легко определили следующие распространенные летучие яды: галотан (бромхлортрифторэтан), хлороформ, четыреххлористый углерод, этанол, ацетон, трихлорэтилен и паральдегид. Результаты определения срав-

нивали с результатами анализа контрольных образцов. В данной колонке не происходит разделения ацетона и этанола, однако соответствующий хроматографический пик можно идентифицировать (в предположении, что в смеси присутствует лишь одно из этих веществ), учитывая, что хроматографический пик спирта имеет расширенный задний фронт. Паральдегид имеет относительно большое время удерживания, в связи с чем Карри и сотрудники рекомендовали при необходимости анализа многих проб заменить карбонат калия 1 мл разбавленной серной кислоты. В результате такой замены образуется ацетальдегид, который выходит из колонки вскоре после эфира.

Метод, также основанный на нагревании пробы, применял Элси [277] для определения кислорода, растворенного в масле. Для этого пробу масла вводили в стеклянную трубку, установленную в газовом хроматографе на месте байпасного устройства для введения пробы. В средней части этой трубки между двумя пористыми дисками, расположенными каждый на расстоянии около 8 см от соответствующего конца трубки, имелось отверстие, закрытое самоуплотняющимся колпачком. Температуру трубки поддерживали равной —75 °С. Вначале через пустую трубку пропускали поток газа-носителя (гелия) для получения устойчивой нулевой линии на самописце, а затем в трубку через колпачок вводили пробу анализируемого масла. Кислород и другие газы, растворенные в пробе, извлекали из масла потоком гелия, который поступал в хроматографическую колонку. После каждого определения масло удаляли из трубки и промывали ее гексаном.

ВЫДЕЛЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАКУУМА

Преимущество этого метода в том, что он обеспечивает более быстрое извлечение газообразных компонентов из пробы, чем методы кипячения и извлечения потоком газа. Нейтелсон и Стеллейт [278] выделяли этим методом кислород и азот из реактивных топлив, а также кислород и двуокись углерода из крови.

Для определения расхода кислорода в процессе ферментации Роксберг [279] применил вакуумную камеру, приведенную на рис. 79. Камеру продувают газом-носителем (в данном случае водородом), а затем заполняют

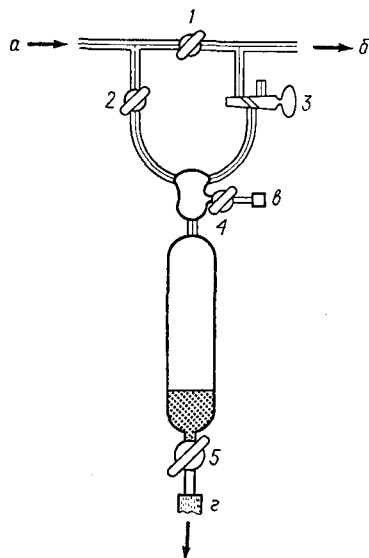


Рис. 79. Устройство для проведения экстракции в вакууме [279]. а — ввод газа-носителя; б — к хроматографу; в — самоуплотняющийся колпачок; г — к резервуару с ртутью.

ртутью из соединенной с камерой колбы (на рисунке не показана). Кран 2 при этом закрыт. Через кран 3 из камеры выходит водород, и после заполнения камеры ртутью этот кран закрывают, а поток водорода направляется при этом через кран 1. Затем через самоуплотняющийся колпачок и открытый кран 4 в камеру вводят 5—15 мл анализируемого материала, причем кран 5 в это время также открыт. По окончании введения пробы кран 4 закрывают и устанавливают уровень ртути в камере чуть выше крана 5. После этого камеру встряхивают в течение 15—20 с, в результате чего происходит практически полная экстракция растворенных в

пробе кислорода и азота. Затем, поднимая уровень жидкости в камере до верхней части выходного капилляра, газ вытесняют из нее и закрывают кран 5. Полученную газообразную пробу потоком газа-носителя переносят в хроматограф. Благодаря малому давлению полученного газа и небольшой площади его контакта с жидкостью в капилляре скорость обратной адсорбции очень мала.

Еще один метод выделения газов при пониженных давлениях описал Айкелс [280]. Он проводил определение небольших количеств азота, растворенного в крови,

комбинируя аппарат Ван-Слайка и газовый хроматограф. После выделения из пробы инертных и химически активных газов осуществлялось поглощение кислорода и двуокиси углерода, а затем определение инертных газов, в основном азота, методом газовой хроматографии.

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАЗОВ

Уильямс и Миллер [281] описали метод непрерывного извлечения и периодического анализа кислорода, а также аргона, азота и двуокиси углерода, содержащихся

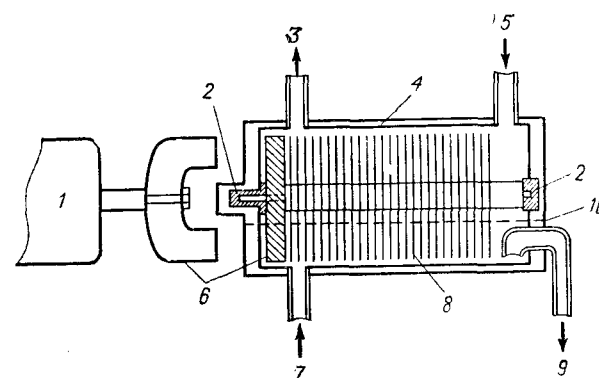


Рис. 80. Устройство для извлечения газообразных компонентов из раствора [281].

1 — мотор; 2 — подшипник из политетрафторэтилена; 3 — гелий, обогащенный анализируемым газом; 4 — люцит; 5 — чистый гелий; 6 — постоянные магниты; 7 — вода, обогащенная анализируемым газом; 8 — диски из майлара; 9 — вывод обедненной воды; 10 — оптимальный уровень воды.

в пробах воды. Они отмечали, что потоком инертного газа со скоростью 500—1000 мл/мин из 100 мл воды можно за 15—30 с извлечь 95—98% содержащегося в ней кислорода.

Основная часть их устройства — горизонтально закрепленный цилиндрический барабан длиной около 10 см и диаметром примерно 5 см, в котором имеются входные отверстия для воды и извлекающего газа, а также выходное отверстие (рис. 80). Воду подавали в барабан с та-

ким расчетом, чтобы она занимала примерно одну четверть его объема. В барабане имеются вращающиеся диски из майлара. Покрывающая эти диски тонкая пленка воды находится в постоянном контакте с извлекающим газом. В идеальных случаях извлекающим газом

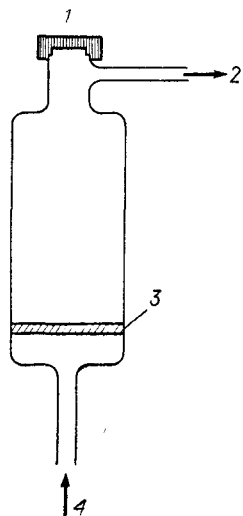


Рис. 81. Камера для извлечения газообразных компонентов [283].

1 — самоуплотняющийся колпачок; 2 — газ-носитель с анализируемым газом (к осушительным трубкам и чувствительной ячейке детектора); 3 — крупнопористый стеклянный диск; 4 — газ-носитель из сравнительной ячейки детектора.

Другой метод извлечения газов применяли Свинертон и сотр. [283]. В их устройстве имелась стеклянная камера, разделенная на два отсека крупнопористым стеклянным диском. Жидкую пробу объемом 1—2 мл вводили в камеру через расположенный в ее верхней части колпачок (рис. 81); растворенные в пробе газы быстро извлекались потоком гелия, проходили через осушительную

служил газ-носитель (гелий), и скорость газообмена при этом была очень высокой. Отношение величин потоков гелия и воды можно доводить до 10:1, но предпочтительным оказалось отношение 1:1. Газ, извлеченный из воды, переносится потоком гелия в устройство для отбора проб, при помощи которого пробы газа периодически вводятся в колонку.

Недавно об определении растворенных водорода, кислорода, метана, окиси углерода и двуокиси углерода извлечением и последующим анализом их методом газовой хроматографии сообщили Уокер и Франс [282]. Для извлечения этих газов они применяли метод, в принципе аналогичный методу Уильямса и Миллера, но в их устройстве не было движущихся частей. Вода и гелий проходили в этом устройстве снизу вверх по вертикально закрепленной спиральной стеклянной трубке. В верхней части спирали пузырьки гелия отделялись от воды.

трубку с сульфатом кальция (дриерит) и поступали в хроматографическую колонку. При этом получались несколько более широкие хроматографические пики, чем при непосредственном введении газа в колонку, но измерить площади этих пиков планиметром было нетрудно.

Парк и сотр. [284] расширили область применения этого метода, используя его для определения двуокиси углерода в морской воде; к 3 мл морской воды они добавляли 2 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты для превращения бикарбонат- и карбонат-ионов в двуокись углерода, а затем извлекали двуокись углерода методом Свинертон и сотр. [283].

Толк и сотр. [285] модифицировали метод концентрирования пробы, разработанный Льюисом и Мелником [266]. Они пропускали поток гелия с извлеченными из пробы газами через ловушку, заполненную молекулярным ситом 5А и охлаждаемую жидким азотом. В этой ловушке происходило улавливание водорода, азота и кислорода. Для извлечения газов из анализируемой пробы исследователи применяли модифицированный метод Свинертон и сотр. [283].

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ВВЕДЕНИЕ ЖИДКОЙ ПРОБЫ В КОЛОНКУ

Жидкий образец, содержащий газообразные компоненты, можно и непосредственно вводить в хроматографическую колонку. Разделение и выход из колонки более летучих газов происходит при этом обычным образом. Менее летучие соединения, которые либо имеют большие времена удерживания, либо вовсе не выходят из колонки, можно удалить из нее обратной продувкой. При анализе этим методом необходим регулятор давления для снижения давления в колонке в момент быстрого испарения в ней большой жидкой пробы. Регулятор может потребоваться и в тех случаях, когда происходит превращение жидкой фазы в газообразное соединение, не мешающее последующему анализу. Это происходит, например, в анализе по методу Кунга и сотр. [286], когда под действием карбида кальция на водный субстрат в реак-

торе, установленном перед колонкой, образуется ацетилен.

Короткую колонку с адсорбентом, установленную перед хроматографической колонкой, предназначают для удерживания жидких компонентов пробы, в то время как газообразные компоненты проходят в хроматографическую колонку. Применяемый для этой цели адсорбент должен быть химически инертным и по отношению к растворителю, и по отношению к выделяющимся из него газам и не должен оказывать влияние на последующее хроматографическое разделение.

Такой метод успешно применили Килнер и Ратклифф [287] для определения газов, растворенных в воде. Перед основной колонкой они устанавливали колонку с сульфатом кальция.

ГЛАВА 18

Отбор газообразных проб

На протяжении всей книги подчеркивалось, что для получения точных воспроизводимых результатов анализ следует проводить с исключительной тщательностью. Слишком часто эта тщательность сводится на нет из-за неумения правильно отобрать представительную пробу анализируемого газообразного материала. Британский институт стандартов [288, 289] и Институт нефти [290] выпустили в свет подробное описание методов отбора проб газообразных смесей разных типов; по мере возможности нужно всегда следовать этим рекомендациям. Бывают случаи, когда исследователь считает необязательным точно придерживаться этих рекомендаций, например при необходимости быстрого анализа одной пробы. Однако пренебрежение методами, официально рекомендованными одной из этих организаций, не имеет оправдания. Но ввиду того, что химики продолжают «обходить» эти методы, возникла мысль отметить несколько проблем, связанных с отбором газообразных проб, и предложить способы улучшения некоторых общепринятых «неофициальных» методов с тем, чтобы они обеспечивали отбор более представительных проб.

Можно выделить следующие методы отбора газообразных проб.

Отбор «точечной» пробы: продолжительность отбора пробы мала в сравнении с полной продолжительностью течения данного газа.

Непрерывный отбор пробы: проба отбирается постепенно и непрерывно в течение всего периода течения данного газа.

Отбор «усредненной» пробы в нескольких точках: проба представляет собой смесь точечных проб, отбираемых через равные промежутки времени в одном и том

же месте трубопровода. Как и в случае непрерывно отбираемой пробы, эта проба может считаться представительной по отношению к условиям, усредненным по всему периоду отбора проб.

Помимо этого, полезно различать сухие и влажные пробы. Приведенные ниже определения взяты из рекомендаций Института нефти [290].

Влажным называют такой газ, состав которого может заметно измениться за счет образования жидкой фазы при небольших изменениях температуры и давления. Пример такого газа — газообразная смесь, состоящая в основном из углеводородов C_3 и C_4 .

Сухим называют газ, в котором жидкая фаза не образуется при больших изменениях его температуры и давления. Примеры таких газов — смеси постоянных газов, включая газообразные углеводороды C_1 и C_2 .

Примерами сухих газов являются и многие другие смеси; примеры мокрых газов не столь многочисленны, к ним относятся также смеси, содержащие определенные фреоны, хлорзамещенные углеводороды и фосген.

Идеальной является газообразная проба, состав которой в точности соответствует среднему составу газа, текущего по трубопроводу, из которого производится отбор пробы. При отборе пробы возникают проблемы, связанные с условиями прохождения газа в трубопроводе. Так, газ может быть неодинаковым по составу в различных поперечных сечениях трубопровода. Это явление называют *расслоением потока газа*. Чем шире трубопровод и чем меньше скорость газового потока в нем, тем больше вероятность расслоения. Кроме того, вдоль трубопровода может изменяться скорость газового потока. При одновременном отборе нескольких проб в разных точках трубопровода следует учитывать изменения скорости газового потока, связанные с отбором проб.

Трудности при отборе проб связаны не только с условиями течения газа в трубопроводе, но и с возможностью изменения состава пробы в момент ее отбора. Чаще всего происходит загрязнение пробы воздухом. Кроме того, может происходить физическое или химическое взаимодействие материала, из которого изготовлена пробоотборная система, с одним или несколькими компонентами

образца, а также конденсация в системе водяного пара, приводящая к потере компонентов за счет растворения.

Довольно очевидной причиной изменения состава образца является разъедающее действие коррозионных газов на металлические части системы. Не столь известной, но более распространенной причиной является растворение определенных газов в смазке, имеющейся в кранах. При анализе углеводородов и галогензамещенных углеводородов этот эффект проявляется настолько сильно, что рекомендуется применять специальные смазки. Такие смазки нетрудно приготовить в лаборатории. Рецепт смазки для анализа галогензамещенных углеводородов был дан выше. В анализе незамещенных углеводородов можно применять смазку, состоящую из смеси 100:29:14 (по весу) безводного глицерина, крахмала и маннита соответственно. Эти специальные смазки поглощают воду и двуокись углерода, поэтому лучше всего использовать краны, одна из трущихся частей которых изготовлена из ПТФЭ. Резина из натурального каучука поглощает газообразные углеводороды, и поэтому трубки из резины никогда не следует использовать в качестве трубопроводов, если в анализируемом газе содержатся углеводороды. Часто полностью игнорируют конденсацию воды в трубопроводах. Это приводит к ошибкам в определении состава газообразной смеси, связанным с частичным растворением в воде двуокиси углерода и, по-видимому, полным растворением в ней присутствующей в смеси двуокиси серы.

Еще две важные, но часто игнорируемые возможные причины изменения состава анализируемой газообразной смеси связаны с наличием в смеси водорода и двуокиси серы. Водород быстрее диффундирует сквозь стенки резиновых и некоторых пластмассовых трубок, применяемых в лабораториях. Более того, часто происходит диффузия воздуха в обратном направлении. Двуокись серы не только интенсивно растворяется в конденсирующейся воде, но и адсорбируется на стенках любого стеклянного сосуда. Этот газ, по-видимому, невозможно определить другими методами, кроме методов непрерывного анализа или путем поглощения пробы твердым адсорбентом и последующей десорбции *in toto*.

По возможности газообразные пробы *не следует* отбирать вытеснением водой. При необходимости воду можно заменить рассолом, раствором сульфата натрия или разбавленной кислотой, причем любой из этих растворов нужно предварительно насытить анализируемым газом. В качестве вытесняющей жидкости можно использовать и ртуть, но лишь для смесей, не содержащих сероводород или двуокись азота, которые могут поглощаться ртутью.

Все сказанное выше относится к отбору проб и мокрых, и сухих газов. При отборе пробы мокрого газа желательно, чтобы около 10% объема сосуда с пробой оказалось заполненным содержащейся в газе жидкостью. После отбора пробы жидкость из контейнера удаляют, в результате чего давление в контейнере понижается и при изменении внешних условий в нем не происходит конденсации жидкости.

Пробоотборники изготавливают обычно из металла, огнеупорного материала или термостойкого стекла. Чтобы избежать окисления, пробоотборники из мягкой стали не следует нагревать свыше 300°C. Но в случаях, когда мала вероятность химических реакций, стальные пробоотборники можно использовать и при температурах порядка 1100°C. Большую помощь могут оказать рекомендации изготовителей пробоотборников, в которых указывается, что данный материал может работать в нагретой восстановительной атмосфере, но не в окислительной, или наоборот.

Тугоплавкие пробоотборники обычно изготавливают из плавленного кварца (900), фарфора (1400), фарфора на основе окиси алюминия (~1100), муллита (1700) и плавленной окиси алюминия (1900). Цифры в скобках указывают максимальные температуры в градусах Цельсия, при которых могут работать пробоотборники из этих материалов.

Температура пробоотборника должна быть достаточно высокой, чтобы в нем не конденсировался ни один из компонентов анализируемой газообразной смеси. Это особенно важно при отборе проб смесей, содержащих водяной пар, поскольку при конденсации воды может не только происходить растворение в ней компонентов про-

бы, приводящее к получению заниженных результатов определения, но и попадание воды в последующие пробы.

МЕТОД ОТБОРА ТОЧЕЧНОЙ ПРОБЫ

При отборе проб этим методом дозирующую трубку заполняют подходящей жидкостью (чаще всего ртутью) и соединяют эту трубку с пробоотборником. Затем пробоотборник продувают анализируемым газом, открыв для этого кран в начале дозирующей трубки. После этого кран закрывают, открывают кран на конце дозирующей трубки и вытесняют ртуть из трубки анализируемым газом. Затем закрывают оба крана на концах трубки и отсоединяют ее от источника газа.

МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО ОТБОРА ПРОБЫ

Самый простой способ такого отбора — нанести калибровочные метки на стенки дозирующей трубки и открыть кран на конце этой трубки настолько, чтобы ртуть вытекала из трубки с заданной постоянной скоростью. Еще один способ — соединить резервуар с ртутью приводом с часовым механизмом или с электромотором и опускать резервуар с постоянной скоростью.

Лучше всего, когда проба сухого газа в дозирующей трубке имеет давление немного выше атмосферного, причем в трубке при этом нет ртути. Это легко обеспечить, используя две дозирующие трубки, соединенные последовательно. После отбора пробы в первую трубку с пробой можно ввести дополнительное количество газа из второй трубки, подняв для этого резервуар с ртутью.

МЕТОД ОТБОРА УСРЕДНЕННОЙ ПРОБЫ

Для отбора пробы этим методом из дозирующей трубки выпускают небольшие количества ртути через одинаковые интервалы времени в течение всего периода отбора пробы.

ОТБОР ПРОБЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДСОРБЕНТОВ

Лидзи и Лонгмейд [291] при отборе проб воздуха, содержащих следовые количества токсичных газов, ис-

пользовали метод концентрирования этих газов на твердых адсорбентах. Воздух пропускали через адсорбент (например, силикагель, обработанный подходящим реагентом) с заданной скоростью и в течение заданного интервала времени. Этим методом можно концентрировать многие газы, если применять охлажденный адсорбент. Адсорбированный газ можно затем высвободить нагреванием адсорбента. При этом нужно следить за тем, чтобы при повышении температуры не происходило резкого повышения давления в сосуде с адсорбентом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin A. J. P., Synge R. L. M., *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
2. James A. T., Martin A. J. P., *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952).
3. Standards for Petroleum and its Products, Part I, Institute of Petroleum, London, 1967, p. 732 (26th ed.).
4. Timms D. G., Konrath H. J., Chirnside R. C., *Analyst*, **83**, 603 (1958).
5. Haraldson L., Thorneman T., *Mikrochim. Ichnoanal. Acta*, **14** (1963).
6. Pratt G. L., Purnell J. H., *Analyt. Chem.*, **32**, 1213 (1960).
7. Kipping P. J., Jeffery P. G., *Analyst*, **86**, 680 (1961).
8. British Standard Specification, No. 2069 (1954).
9. Peterson D. L., Lundberg G. W., *Analyt. Chem.*, **33**, 652 (1961).
10. Karasek F. W., Ayers B. O., *J. Inst. Soc. Am.*, **7**, 70 (1960).
11. Pine C. S. F., *Talanta*, **14**, 277 (1967).
12. McEwen D. J., *J. Chromatog.*, **9**, 266 (1962).
13. Glew D. N., Young D. M., *Analyt. Chem.*, **30**, 1890 (1958).
14. Russell D. S., Bednas M. E., *Analyt. Chem.*, **29**, 1562 (1957).
15. Jeffery P. G., Kipping P. J., *Analyst*, **87**, 379 (1962).
16. Jeffery P. G., Kipping P. J., unpublished work.
17. Wilkinson J., Hall D., *J. Chromatog.*, **10**, 239 (1963).
18. Berry R., *Proc. 4th Symp. Gas Chromatog.*, Hamburg, 1962, p. 321; Butterworths, London, 1963.
19. Kipping P. J., Winter D. G., *Nature*, **205**, 1002 (1965).
20. Keulemans A. I. M., *Gas Chromatography*, Ed. Verver, C. G., Reinhold, New York, 1957, p. 58.
21. Rossi C., Munari S., Cengarle L., Tealdo G. F., *Chim. e ind.*, **42**, 724 (1960).
22. Friedrich K., *J. Chromatog.*, **2**, 664 (1959).
23. Scott C. G., *J. Inst. Petroleum*, **45**, 118 (1959).
24. Hewett D. R., unpublished work.
25. Graven W. M., *Analyt. Chem.*, **31**, 1197 (1959).
26. Hollis O. L., *Analyt. Chem.*, **38**, 309 (1966).
27. Wilhite W. F., Hollis O. L., *J. Gas Chromatog.*, **6**, 84 (1968).
28. Beuerman D. R., Meloan C. E., *Analyt. Chem.*, **34**, 319 (1962).
29. Adams D. F., Koppe R. K., *Tappi*, **41**, 366 (1958).
30. Grune W. N., *Water Sewage Works*, **107**, 396 (1960).
31. Grune W. N., Chueh C. F., *Int. J. Air Water Poll.*, **6**, 283 (1962).
32. Adlard E. R., Hill D. W., *Nature*, **186**, 1045 (1960).
33. Van der Weil A., *Nature*, **187**, 142 (1960).

34. Eggertsen F. T., Nelson F. M., *Analyt. Chem.*, **30**, 1040 (1958).
35. Hamilton L. M., Kory R. C., *J. Appl. Physiol.*, **15**, 829 (1960).
36. Bradford B. W., Harvey D., Chalkley D. E., *J. Inst. Petroleum*, **41**, 80 (1955).
37. Bua E., Manaresi P., Motta L., *Analyt. Chem.*, **31**, 1910 (1959).
38. Martin A. J. P., *Vapour Phase Chromatography*, London, 1956, p. 2; Butterworths, London, 1957.
39. Golay M. J. E., *Gas Chromatography*, Ed. Coates V. J. et al., Academic Press, New York, 1958, p. 1.
40. Lovelock J. E., *Nature*, **182**, 1663 (1958).
41. McWilliam I. G., Dewar R. A., *Proc. 2nd Symp. Gas Chromatog.*, Amsterdam, 1958, p. 142; Butterworths, London, 1958.
42. Scott R. P. W., Cumming C. A., *Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog.*, Edinburgh, 1960, p. 117; Butterworths, London, 1960.
43. Mohnke M., Saffert W., *Proc. 4th Symp. Gas Chromatog.*, Hamburg, 1962, p. 216; Butterworths, London, 1963.
44. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Shoemake G. R., *Analyt. Chem.*, **35**, 496 (1963).
45. Purcell J. E., *Nature*, **201**, 1321 (1964).
46. Petitjean D. L., Lefthault C. L., Jr., *J. Gas Chromatog.*, **3**, 18 (1963).
47. Schneider W., Bruderreck H., *Analyt. Chem.*, **36**, 1533 (1964).
48. Martin A. J. P., James A. T., *Biochem. J.*, **63**, 138 (1956).
49. Boer H., *Vapour Phase Chromatography*, 1956, p. 169; Butterworths, London, 1957.
50. Grant D. W., *Proc. 2nd Symp. Gas Chromatog.*, Amsterdam, 1958, p. 153; Butterworths, London, 1958.
51. Grant D. W., Vaughan G. A., *Vapour Phase Chromatography*, 1956, p. 413; Butterworths, London, 1957.
52. Thorburn S., *Inform. Symp. Gas Chromatog.*, Discussion Group, Salford, England, 1962.
53. Bevan S. C., Gouch T. A., Thorburn S., *J. Chromatog.*, **42**, 336 (1969).
54. Janak J., *Vapour Phase Chromatography*, 1956, p. 247; Butterworths, London, 1957.
55. Janak J., *Mikrochim. Acta*, 1038 (1956).
56. Boer H., *Proc. 4th World Petroleum Cong.*, Sect. V/A, paper 1, Rome, 1955.
57. Van de Craats F., *Anal. Chim. Acta*, **14**, 136 (1956).
58. Haslam J., Jeffs A. R., Willis H. A., *Analyst*, **86**, 44 (1961).
59. Lange N. A., *Handbook of Chemistry*, Handbook Publ. Inc., Salsky, Ohio, 1956, p. 1544 (9th ed.).
60. Ray N. H., *J. Appl. Chem.*, **4**, 82 (1954).
61. Ray N. H., *Nature*, **182**, 1663 (1958).
62. Littlewood A. B., Phillips C. S. G., Price D. T., *J. Chem. Soc.*, 1480 (1955).
63. Guillot J., Bottazzi H., Guyot A., Trambouze Y., *J. Gas Chromatog.*, **6**, 605 (1968).
64. Guillemain C. L., Auricourt F., *J. Gas Chromatog.*, **2**, 156 (1964).
65. Hodgman C. D., *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1959, p. 2115 (41st ed.).

66. Scott R. P. W., *Nature*, **176**, 793 (1955).
67. Scott R. P. W., *Vapour Phase Chromatography*, London, 1956, p. 131; Butterworths, London, 1957.
68. Wirth M. M., *Vapour Phase Chromatography*, London, 1956, p. 154; Butterworths, London, 1957.
69. Baddiel C., Cullis C. F., *Chem. Ind.*, 1154 (1960).
70. Crider W. L., *Analyt. Chem.*, **37**, 1770 (1965).
71. Brody S. S., Chaney J. E., *J. Gas Chromatog.*, **4**, 42 (1966).
72. Crider W. L., Slater R. W., Jr., *Analyt. Chem.*, **41**, 531 (1969).
73. Stevens R. K., O'Keefe A. E., *Analyt. Chem.*, **42**, 143A (1970).
74. Hersch P., *Instr. Practice*, **11**, 817 and 937 (1957).
75. Phillips T. R., Johnson E. G., Woodward H., *Analyt. Chem.*, **36**, 450 (1964).
76. Liberti A., Carloni C. P., *Gas Chromatography*, 1958, p. 321; Butterworths, London, 1958.
77. Coulson D. M., Cavanagh L. A., *Analyt. Chem.*, **32**, 1245 (1960).
78. Adams D. F., Jensen C. A., Steadman J. P., Koppe R. K., Robertson T. J., *Analyt. Chem.*, **38**, 1094 (1966).
79. Coulson D. M., *Am. Lab.* (1969).
80. Martin R. L., *Appl. Spectrosc.*, **20**, 22 (1966).
81. Coulson D. M., *J. Gas Chromatog.*, **3**, 134 (1965); **4**, 285 (1966).
82. Burton G., Littlewood A. B., Wiseman W. A., *Gas Chromatography*, 1966, p. 193; Butterworths, London, 1966.
83. Littlewood A. B., Wiseman W. A., *J. Gas Chromatog.*, **5**, 334 (1967).
84. Pompeo D. J., Otvos J. W., пат. США 2641710 (1953).
85. Lovelock J. E., *Analyt. Chem.*, **33**, 162 (1961).
86. Otvos J., Stephenson D. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 546 (1956).
87. Lovelock J. E., Shoemake G. R., Zlatkis A., *Analyt. Chem.*, **35**, 460 (1963).
88. Lovelock J. E., *J. Chromatog.*, **1**, 35 (1958).
89. Lovelock J. E., James A. T., Piper E. A., *Ann. New York Acad. Sci.*, **72**, 720 (1959).
90. Hodgman C. D., *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1959, p. 2551 (41st ed.).
91. Lovelock J. E., *Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog.*, Edinburgh, 1960, p. 16; Butterworths, London, 1960.
92. Galwey A. K., *Talanta*, **9**, 1043 (1962).
93. Shahin M. M., Lipsky S. R., *Analyt. Chem.*, **35**, 467 (1963).
94. Rouayheb G. M., Folmer O. F., Hamilton W. G., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 378 (1962).
95. Wiseman W. A., *Nature*, **191**, 1187 (1961).
96. Berry R., *Nature*, **188**, 578 (1960).
97. Willis V., *Nature*, **183**, 1754 (1959).
98. Ellis J. F., Forrest C. W., *Anal. Chim. Acta*, **24**, 329 (1961).
99. Lovelock J. E., *Nature*, **187**, 49 (1960).
100. Lovelock J. E., Lipsky S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 431 (1960).
101. Washbrooke P. F., Shandon Scientific Co. Ltd. Publ. (1963).
102. Lovelock J. E., *Analyt. Chem.*, **35**, 474 (1963).
103. Lovelock J. E., *Nature*, **188**, 401 (1960).
104. Harley J., Nel W., Pretorius V., *Nature*, **181**, 177 (1958).

105. *Desty D. H., Geach C. J., Goldup A.*, Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog., Edinburgh, 1960, p. 46; Butterworths, London, 1960.
106. *Phillips T. R., Owens D. R.*, Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog., Edinburgh, 1960, p. 308; Butterworths, London, 1960.
107. *McWilliam I. G.*, J. Appl. Chem., **9**, 379 (1959).
108. *Middlehurst J., Kennett B.*, Nature, **190**, 142 (1961).
109. *Karmen A., Guiffrida L.*, Nature, **201**, 1204 (1964).
110. *Karmen A.*, Analyt. Chem., **36**, 1416 (1964).
111. *Karmen A.*, J. Gas Chromatog., **3**, 336 (1965).
112. *Dressler M., Janak J.*, J. Chromatog. Sci., **7**, 451 (1969).
113. *Kokes R. J., Tobin H., Jr., Emmett P. H.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5860 (1955).
114. *Gudzinowicz B. J., Smith W. R.*, Analyt. Chem., **35**, 465 (1963).
115. *Jeffery P. G., Kipping P. J.*, Analyst, **88**, 266 (1963).
116. *Barr G.*, J. Sci. Instr., **11**, 324 (1934).
117. *Frisone G. J.*, Chem. Analyst., **54**, 56 (1965).
118. *Kipping P. J., Edwards V. A., Jeffery P. G.*, unpublished work.
119. *Lard E. W., Horn R. C.*, Analyt. Chem., **32**, 878 (1960).
120. *Krejci M., Tesarik K., Janak J.*, Gas Chromatography, Instr. Soc. Amer. Symp., 1959, p. 255. Academic Press, New York, 1961.
121. *Hunt P. P., Smith H. A.*, J. Phys. Chem., **64**, 383 (1960).
122. *Kipping P. J.*, Nature, **191**, 270 (1961).
123. *Hamilton L. H.*, Analyt. Chem., **34**, 445 (1962).
124. *Lodge J. P., Pate G. B., Huitt H. A.*, Chem. Analyst, **52**, 53 (1963).
125. *Cummings W. G., Redfearn W.*, Chem. Ind., (25), 809 (1957).
126. Polyscience Inc., J. Gas Chromatog., **6**, Aug. 8A (1968).
127. *Hill D. W., Newell H. A.*, J. Instr. Sci., **42**, 783 (1965).
128. *Boreham G. R., Marhoff F. A.*, Gas Council Res. Comm. GC 54 (1958).
129. *Baum E. H.*, Analyt. Chem., **36**, 438 (1964).
130. *Madison J. J.*, Analyt. Chem., **30**, 1859 (1958).
131. *Moore W. R., Ward H. R.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2909 (1958).
132. *Rhodes H. L.*, J. Gas Chromatog., **6**, 488 (1968).
133. Gas Analysis by Gas Chromatography, Warren Spring Laboratory, D.S.I.R., Stevenage, England, 1962.
134. *Glueckauf E., Kitt G. P.*, Vapour Phase Chromatography, London, 1956, p. 422; Butterworths, London, 1957.
135. *Ohkoshi S., Fujita Y., Kwan T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 770 (1958).
136. *Reidel O., Uhlmann E.*, Z. Anal. Chem., **166**, 433 (1959).
137. *Gant P. L., Yang K.*, Science, **129**, 1548 (1959).
138. *Venugopalan M., Kutschke K. O.*, Canad. J. Chem., **41**, 548 (1963).
139. *Phillips T. R., Owens D. R.*, U.K.A.E.A. P. G. Report 419 (CA) (1963).
140. *Furuyama S., Kwan T.*, J. Phys. Chem., **65**, 190 (1961).
141. *Cercy C., Tistchenko S., Botter F.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 2315 (1962).
142. *Smith H. A., Carter E. H.*, Tritium in the Physical and Biological Sciences, I.A.E.A., Vienna, 1962, p. 121.
143. *Carter E. H., Smith H. A.*, J. Phys. Chem., **67**, 535 (1963).
144. *Karmen A., Guiffrida L. E., Bowman R. L.*, J. Lipid Res., **3**, 44 (1962).

145. *Karmen A., McCaffrey I., Winkelman J. W., Bowman R. L.*, Analyt. Chem., **35**, 536 (1963).
146. *Carter E. H.*, Dissert. Abstr. 62-3921, **23**, 1202 (1962).
147. *West D. L., Marston A. L.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4731 (1964).
148. *Genty C., Schott R.*, Analyt. Chem., **42**, 7 (1970).
149. *Centi M. L., Lesimple M.*, J. Chromatog., **29**, 32 (1967).
150. *Janak J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 917 (1954).
151. *Greene S. A.*, Analyt. Chem., **31**, 480 (1959).
152. *Wilson G. M., Fennema P. J., Sterner C. J.*, Adv. Cryog. Eng., **9**, 423 (1964).
153. *Havlena E. J., Jr., Hutchinson K. A.*, J. Gas Chromatog., **6**, 419 (1968).
154. *Purer A.*, J. Gas Chromatog., **3**, 165 (1965).
155. *Liebenberg D. H.*, Analyt. Chem., **38**, 149 (1966).
156. *Gil-Av E., Herzeberg-Minzly Y.*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4749 (1959).
157. *Bombaugh K. J.*, Nature, **197**, 1102 (1963).
158. *Farré-Rius F., Guiochon G.*, J. Gas Chromatog., **1**, 33 (1963).
159. *Patton H. W., Lewis J. S., Kaye W. I.*, Analyt. Chem., **27**, 170 (1955).
160. *Horton A. D.*, Nuclear Sci. Eng., **13**, 103 (1962).
161. *Obermiller E. L., Charlier G. O.*, J. Gas Chromatog., **6**, 446 (1968).
162. *Solomon P.*, J. Chromatog., **30**, 593 (1967).
163. *Manna D. O.*, Analyt. Chem., **36**, 480 (1964).
164. *Terry J. P., Futrell J. H.*, Analyt. Chem., **37**, 1165 (1965).
165. *Bocola W., Bruner F., Carloni G. P.*, Nature, **209**, 200 (1965).
166. *Bruner F., DiCorcia A.*, J. Chromatog., **45**, 304 (1969).
167. *Anon.*, J. Proc. Inst. Sewage Purification, Part 3, p. 261 (1962).
168. *Mortimer J. V.*, Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog., Edinburgh, 1960, p. 353; Butterworths, London, 1960.
169. *Porter K., Volman D. H.*, Analyt. Chem., **34**, 748 (1962).
170. *Hesse G., Tschachotin B.*, Naturwiss., **30**, 387 (1942).
171. *Claesson S.*, Arkiv. Kemi., **23**, 1 (1947).
172. *Eggertsen F. T., Knight H. S., Groennings S.*, Analyt. Chem., **28**, 303 (1956).
173. *McTaggart N. G., Miller C. A., Pearce B.*, J. Inst. Petroleum, **54**, 265 (1968).
174. *Jacobs E. S.*, Analyt. Chem., **28**, 43 (1966).
175. *Dave S. B.*, J. Chromatog. Sci., **7**, 398 (1969).
176. *Bruner F., Carloni G. P.*, J. Chromatog., **18**, 390 (1965).
177. *Fredericks E. M., Brooks F. R.*, Analyt. Chem., **28**, 297 (1956).
178. *Lee E. K. C., Rowland F. S.*, Analyt. Chem., **36**, 2181 (1964).
179. *McKenna T. A., Jr., Idleman J. A.*, Analyt. Chem., **31**, 2000 (1959).
180. *McKenna T. A., Jr., Idleman J. A.*, Analyt. Chem., **32**, 1299 (1960).
181. *Конторович Л. М., Иогансен А. В., Левченко Г. Т., Семина Г. Н., Боброва В. П., Степанова В. А.*, Зав. лаб., **28**, 146 (1962).
182. *Виздергауз М. С., Гольберт К. А., Савина И. М., Афанасьев М. И., Зимин Р. А., Бахарева Н. Т.*, Зав. лаб., **28**, 149 (1962).
183. *Averill W., Ettre L. S.*, Nature, **196**, 1198 (1962).
184. *Petitjean D. C., Leftault C. J., Jr.*, J. Gas Chromatog., **1**, 18 (1963).
185. *Kent T. B.*, Chem. Ind., (41), 1260 (1960).
186. *Kipping P. J., Jeffery P. G.*, unpublished work.

187. Dietz R. N., *Analyt. Chem.*, **40**, 1576 (1968).
188. Marvillet L., Tranchant J., *Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog.*, Edinburgh, 1960, p. 321; Butterworths, London, 1960.
189. Smith D. H., Clark E., *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, **24**, 111 (1960).
190. Szulczewski D. H., Higuchi T., *Analyt. Chem.*, **29**, 1541 (1957).
191. Saltzman B. E., Gilbert N., *Am. Ind. Hygiene Assoc. J.*, **20**, 379 (1959).
192. Greene S. A., Pust H., *Analyt. Chem.*, **30**, 1039 (1958).
193. Morrison M. E., Rinker R. G., Corcoran W. A., *Analyt. Chem.*, **36**, 2256 (1964).
194. Bethea R. M., Adams F. S., Jr., *J. Chromatog.*, **10**, 1 (1963).
195. Hill D. W., *Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog.*, Edinburgh, 1960, p. 344; Butterworths, London, 1960.
196. Trowell J. M., *Analyt. Chem.*, **37**, 1152 (1965).
197. Sze Y. L., Borke M. L., Otterstein D. M., *Analyt. Chem.*, **35**, 240 (1963).
198. Amell A. R., Lamprey D. S., Schiek R. C., *Analyt. Chem.*, **33**, 1805 (1961).
199. James A. T., Martin A. J. P., Smith G. H., *Biochem. J.*, **52**, 238 (1952).
200. Burks R. E., Jr., Baker E. B., Clark P., Erlinger J., Lacey J. C., Jr., *J. Agric. Food Chem.*, **7**, 778 (1959).
201. Hughes R. B., *J. Sci. Food Agric.*, **10**, 431 (1959).
202. James A. T., *Biochem. J.*, **52**, 242 (1952).
203. Wolfram M. L., Arsenault G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2819 (1960).
204. Woolmington K. G., *J. Appl. Chem.*, **11**, 114 (1961).
205. Isbell R. E., *Analyt. Chem.*, **35**, 255 (1963).
206. Cropper F. R., Kaminsky S., *Analyt. Chem.*, **35**, 735 (1963).
207. Schneider C. R., Freund H., *Analyt. Chem.*, **34**, 69 (1962).
208. Hall H. L., *Analyt. Chem.*, **34**, 61 (1962).
209. Naughton J. J., Heald E. F., Barnes T. L., Jr., *J. Geophys. Res.*, **68**, 539 (1963).
210. Whitson R. L., Fourroux M. M., *I.S.A.J.*, **7**, 40 (1960).
211. Fox J. E., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **97**, 236 (1958).
212. Schols J. A., *Analyt. Chem.*, **33**, 359 (1961).
213. Adams D. F., Koppe R. K., *Tappi*, **42**, 601 (1959).
214. Ryce S. A., Bryce W. A., *Analyt. Chem.*, **29**, 925 (1957).
215. Bond R. L., Mullin W. J., Pinchin F. J., *Chem. Ind.*, 1902 (1963).
216. Bersin L. R., Bronsides F. J., Hommel C. O., *J. Air Poll. Control Assoc.*, **12**, 129 (1962).
217. Brinkman H., *Chem. Tech. (Berlin)*, **17**, 168 (1965).
218. Robbins L. A., Bethea R. M., Wheelock T. D., *J. Chromatog.*, **13**, 361 (1964).
219. Ellis J. F., Forrest C. W., Allen P. L., *Anal. Chim. Acta*, **22**, 27 (1960).
220. Lysyj L., Newton P. J., *Analyt. Chem.*, **35**, 90 (1963).
221. Iveson G., Hamlin A. G., *Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog.*, Edinburgh, 1960, p. 333; Butterworths, London, 1960.
222. Туркельтауб Н. М., Эйштейн С. А., Святислло С. В., *Зав. лаб.*, **28**, 141 (1962).

223. Ellis J. F., Iveson G., *Proc. 2nd Symp. Gas Chromatog.*, Amsterdam, 1958, p. 300; Butterworths, London, 1958.
224. Fish A., Franklin N. H., Pollard R. T., *J. Appl. Chem.*, **13**, 506 (1963).
225. Rochefort O., *Anal. Chim. Acta*, **29**, 350 (1963).
226. Drennan G. A., Matula R. A., *J. Chromatog.*, **34**, 77 (1968).
227. Harrison G. F., *Vapour Phase Chromatography*, London, 1956, p. 332; Butterworths, London, 1957.
228. Monkman J. L., Dubois L., *Gas Chromatog. Inst. Soc. Am. Symp.*, 1959, p. 333, Academic Press, New York, 1961.
229. U. S. Fed. Specif. BB-F 671a, 3 July 1952, "Freon gas compressed".
230. Pollard F. H., Hardy C. J., *Vapour Phase Chromatography*, London, 1956, p. 115; Butterworths, London, 1957.
231. Green S. W., *Vapour Phase Chromatography*, London, 1956, p. 300; Butterworths, London, 1957.
232. Гольдинов А. Л., Луховитский В. И., Савина Н. А., *Зав. лаб.*, **28**, 150 (1962).
233. Halsz I., Horvath C., *Nature*, **197**, 71 (1963).
234. Greene S. A., Wachi F. M., *Analyt. Chem.*, **35**, 928 (1963).
235. Gregory N. L., *Nature*, **196**, 162 (1962).
236. Haskin J. F., Warren G. W., Preistly L. J., Yarborough V. A., *Advances in Gas Chromatography*, ACS Symp., New York, D-135, 1957, Am. Chem. Soc.
237. Takayama Y., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **61**, 682 (1958).
238. Skriiven J. F., Hoelscher H. E., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 348 (1959).
239. Cain E. F. C., Stevens M. R., *Gas Chromatog. Instr. Soc. Am. Symp.*, 1959, p. 343, Academic Press, New York, 1961.
240. Browning L. C., Watts J. O., *Analyt. Chem.*, **29**, 24 (1957).
241. Yajima S., Shiba K., Handa M., Takahashi Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 800 (1964).
242. Starshov I. M., Voevodkin Y. P., *Neft. i Neftikim: Nauchn — Tekhn. Sb. (7)*, 48 (1965).
243. Carlston A. A., Spencer C. F., Johnson J. F., *Analyt. Chem.*, **32**, 1056 (1962).
244. Ettre K., Varadi P. F., *Analyt. Chem.*, **34**, 752 (1962).
245. Borer K., Phillips C. G. S., *Proc. Chem. Soc.*, 189 (1959).
246. Phillips C. G. S., Powell P., Semlyen J. A., *J. Chem. Soc.*, 1202 (1963).
247. Myers H. W., Putnam R. F., *Analyt. Chem.*, **34**, 664 (1962).
248. Kaufman J. J., Todd J. E., Koski W. S., *Analyt. Chem.*, **29**, 1032 (1957).
249. Seely G. R., Oliver J. P., Ritter D. M., *Analyt. Chem.*, **31**, 1993 (1959).
250. Russell G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4825 (1959).
251. Kipping P. J., Jeffery P. G., *Res. Devl. Ind. (9)*, 46 (1962).
252. Boreham G. R., Marhoff F. A., *Proc. 3rd Symp. Gas Chromatog.*, Edinburgh, 1960, p. 412; Butterworths, London, 1960.

253. Hill R. L., Sonley J. M., Lab. Pract., 17, 55 (1968).
254. Fisher Scientific Co. Tech. Data Bull. TD-151, Gas Chromatog. Bull., 8.
255. Forsey R. R., J. Gas Chromatog., 6, 555 (1968).
256. Vizard G. S., Wynne A., Analyst, 87, 810 (1962).
257. Baker A. R., Hartwell F. J., Safety in Mines Res. Estab. Rept., 189 (1960).
258. Fells I., Howells T. J., Patrick M. A., J. Inst. Fuel, 34, 283 (1961).
259. Jeffery P. G., Kipping P. J., J. Inst. Mech. Eng., 76, 25 (1966).
260. Kashima J., Yamagaki T., Rept. Castings Res. Lab. Waseda Univ. (Tokyo), (10), 89 (1959).
261. Kashima J., Yamagaki T., Rept. Castings Res. Lab. Waseda Univ. (Tokyo), (11), 51 (1960).
262. Koch W., Lemm H., Arch. Eisenhuettenw., 38 (12), 881 (1967).
263. Kashima J., Yamagaki T., Japan Analyst, 12, 347 (1963).
264. Bryan F. R., Bonfiglio S., J. Gas Chromatog., 2, 97 (1964).
265. Winge R. K., Fassel V. A., Analyst. Chem., 37, 67 (1965).
266. Lewis L. C., Melnick L. M., Analyst. Chem., 34, 868 (1962).
267. Galwey A. K., Talanta, 10, 310 (1963).
268. Juranek J., Ambrova A., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 2814 (1960).
269. Hillen L. W., Thackray M., J. Chromatog., 10, 309 (1963).
270. Carpenter F. G., Analyst. Chem., 34, 66 (1962).
271. Jeffery P. G., Wilson A. D., Analyst, 85, 749 (1960).
272. Duswalt A. A., Brandt W. W., Analyst. Chem., 32, 272 (1960).
273. Parsons M. L., Pennington S. N., Walker J. M., Analyst. Chem., 35, 842 (1963).
274. Reitsem R. H., Allphin N. L., Analyst. Chem., 33, 355 (1961).
275. Jeffery P. G., Kipping P. J., Analyst, 87, 594 (1962).
276. Curry A. S., Hurst G., Kent N. R., Powell M., Nature, 195, 603 (1962).
277. Elsey P. G., Analyst. Chem., 31, 869 (1959).
278. Natelson S., Stellate R. L., Analyst. Chem., 35, 847 (1963).
279. Roxburgh J. M., Canad. J. Microbiol., 8, 221 (1962).
280. Ikels K. G., J. Gas Chromatog., 3, 359 (1965).
281. Williams D. D., Miller R. R., Analyst. Chem., 34, 657 (1962).
282. Walker J. A. J., France E. D., Analyst, 94, 364 (1969).
283. Swinerton J. M., Linnenbom V. J., Cheek C. H., Analyst. Chem., 34, 483 (1962).
284. Park K., Kennedy G. H., Dobson H. H., Analyst. Chem., 36, 1686 (1964).
285. Tolk A., Lingerak W. A., Kont A., Borger A., Anal. Chim. Acta, 45, 137 (1969).
286. Kung J. T., Whitney J. E., Cavagnol J. C., Analyst. Chem., 33, 1505 (1961).
287. Kilner A. A., Ratcliff G. A., Analyst. Chem., 36, 1615 (1964).
288. Methods for the Sampling and Analysis of Fuel Gases, Brit. Standard 3156 (1959).
289. Methods for the Sampling and Analysis of Fuel Gases, Part I, Brit. Standard 1756; Part I (1963).
290. Institute of Petroleum, Standards for Petroleum and Products, Part IV, Methods for Sampling (2nd. ed) (1962).

291. Lidzey R. G., Longmaid F. M., Chem. Ind., 150 (1964).
292. Abel K., Determination of argon in the presence of oxygen and other atmospheric gases by adsorption chromatography. Analyst. Chem., 36, 953 (1964).
293. Bourke P. J., Dawson R. W., Denton W. H. Detection of volume parts per million of permanent gases in helium. J. Chromatog., 14, 387 (1964).
294. Jones K., Halford P., Separation and determination of argon and oxygen in high-purity nitrogen streams by gas chromatography. Nature, 202, 1002 (1964).
295. Karlsson B. M., Determination of minute quantities of nitrogen in argon by gas Chromatography. Analyst. Chem., 35, 1311 (1963).
296. Swinerton J. W., Linnenbom V. J., Cheek C. H. Determination of argon and oxygen by gas chromatography. Analyst. Chem., 36, 1669 (1964).
297. Caroff J., Vernon J., Badre R., Guillerme R., Qualitative analysis of light hydrocarbons in cigarette smoke by gas Chromatography. J. Gas Chromatog. (1964).
298. Philippe R. J., Moore M., Honeycutt R. G., Ruth J. M. Some hydrocarbons of the gas phase of cigarette smoke. Analyst. Chem., 36, 859 (1964).
299. Zocchi F. Gas chromatographic analysis of hydrocarbons in methane in the parts per billion range. J. Gas Chromatog., 6 (1968).
300. Claeys R. R., Freund H., Gas chromatographic separation of hydrogen cyanide on Porapak Q. Analysis of trace aqueous solutions. Environ. Sci. Technol., 2, 458 (1968).
301. Петрова М. П., Долгина А. И., Анализ смесей метиламинов и аммиака методом газожидкостной хроматографии. Журн. анал. хим., 19, 239 (1964).
302. Goode K. A., Gas chromatographic determination of sulphur compounds in North Sea natural gases by a flame-photometric detector. J. Inst. Petroleum, 56, 33 (1970).
303. Engelbrecht A., Nachbaur E., Mayer E., Gas chromatographic analysis of mixtures of inorganic fluorides. J. Chromatog., 15, 228 (1964).
304. Foris A., Lehman J. G., Gas chromatographic separation of halocarbons on Porapak Q porous polymer beads. Sepn. Sci., 4, 225 (1969).
305. Gutsche B., Herrmann R., Combination of gas chromatography and flame photometry for the detection of chlorine in organic compounds. Z. Analyt. Chem., 245, 274 (1969).
306. Hamlin A. G., Iveson G., Phillips T. R., Analysis of inorganic fluorides by gas-liquid chromatography, Analyst. Chem., 35, 2037 (1963).
307. Spears L. G., Hackerman N. J., Analysis of mixtures of fluorine, hydrogen fluoride, nitrogen trifluoride, trans-dinitrogen difluoride and dinitrogen tetrafluoride by gas chromatography. Gas Chromatog., 6, 392 (1968).

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

I. Монографии

1. Березкин В. Г., Аналитическая реакционная газовая хроматография, «Наука», М., 1966.
2. Березкин В. Г., Татаринский В. С., Газо-хроматографические методы анализа примесей, «Наука», М., 1970.
3. Берчфильд Г., Сторс Э., Газовая хроматография в биохимии, «Мир», М., 1964.
4. Бражников В. В., Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, «Наука», М., 1974.
5. Газовая хроматография. Библиографический указатель отечественной и зарубежной литературы (1952—1960 гг.). Изд-во АН СССР, М., 1962.
6. Газовая хроматография. Библиографический указатель отечественной и зарубежной литературы (1961—1966 гг.), ч. I и II, «Наука», М., 1969.
7. Газовая хроматография. Библиографический указатель отечественной и зарубежной литературы (1967—1972 гг.), ч. I и II, «Наука», М., 1974.
8. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, «Химия», М., 1967.
9. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, Гостоптехиздат, М., 1962.
10. Киселев А. В., Яшин Я. И., Газо-адсорбционная хроматография, «Наука», М., 1967.
11. Кулаков М. В., Ханберг В. А., Шкатов Е. Ф., Газовые хроматографы, «Энергия», М., 1968.
12. Мак-Нейр Г., Бонелли Э., Введение в газовую хроматографию, «Мир», М., 1970.
13. Методы-спутники в газовой хроматографии, под ред. Л. Эттре и В. Мак-Фаддена, «Мир», М., 1972.
14. Приборы для хроматографии, «Машиностроение», М., 1973.
15. Ротин В. А., Радиоионизационное детектирование в газовой хроматографии, Атомиздат, М., 1974.
16. Руководство по газовой хроматографии, под ред. Е. Лейбница и Г. Штруппе, «Мир», М., 1969.
17. Сакодинский К. И., Волков С. А., Препаративная газовая хроматография, «Химия», М., 1972.
18. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г., Руководство к практическим работам по химии, Изд-во ЛГУ, Л., 1973.
19. Харрис В., Хэбгуд Г., Газовая хроматография с программированием температуры, «Мир», М., 1968.

II. Обзоры по газовой хроматографии

1. Анваер Б. И., Охотников Б. П., Ж. анал. хим., 19, 484, (1964).
2. Анваер Б. И., Другов Ю. С., Ж. анал. хим., 26, 1183 (1971).
3. Вагин Е. В., «Успехи хроматографии», «Наука», М., 1972, стр. 262.
4. Янак Я., «Успехи хроматографии», «Наука», М., 1972, стр. 268.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие автора	7

Часть I

Глава 1. Введение	11
Историческая справка	11
Определения	12
Основные принципы газохроматографического разделения	16
Глава 2. Системы ввода пробы	18
Непосредственный ввод пробы в поток газа-носителя	19
Применение байпасных дозирующих петель	19
Дозирующее устройство с петлей фиксированного объема	19
Ввод образца шприцем в дозирующую петлю	24
Автоматические устройства для ввода проб	27
Краны с вращающейся пластиной	27
Поршневые краны	28
Краны с подвижными пластинами (часто называемые также «кранами типа сандвич»)	29
Диафрагменные краны	30
Системы для отбора проб смешанного типа	32
Ловушки, охлаждаемые жидким азотом	32
Образование газообразного образца <i>in situ</i>	34
Концентрирование образца на инертном адсорбенте	34
Малые количества анализируемой смеси	35
Ввод малых проб	35
Глава 3. Хроматографическое разделение	37
Газоадсорбционная хроматография	41
Силикагель	42
Древесный уголь	42
Оксид алюминия	43
Молекулярные сита	44
Пористые полимерные насадки	48
Газожидкостная хроматография	50

Насадочные разделительные (распределительные) колонки	50
Капиллярные колонки	53
Глава 4. Детекторы	57
Интегральные детекторы	59
Интегральный детектор по массе (Брюнель)	59
Нитрометр, или газовая бюретка, или «детектор Янака»	60
Другие интегральные детекторы	62
Дифференциальные детекторы	62
Катарометр (ячейка для измерения теплопроводности)	64
Детектор по плотности	70
Пламенные детекторы	75
Пламенный детектор с термопарой	75
Пламенно-эмиссионный детектор	77
Пламенно-фотометрический детектор	79
Пламенные детекторы других типов	80
Электрохимические детекторы	81
Ячейка Херша	81
Кулонометрические детекторы	81
Детектор по электролитической проводимости	83
Реакционный кулсометр	83
Глава 5. Детекторы (продолжение)	85
Ионизационные детекторы	85
Детектор по сечению ионизации	87
Аргоновый ионизационный детектор	90
Электронозахватный детектор	97
Фотоионизационный детектор	99
Пламенно-ионизационный детектор	99
Термоионный детектор	101
Детекторы по радиоактивности	102
Глава 6. Оборудование для анализа газов	103
Подача газа-носителя	103
Регулирование температуры	105
Хроматографический сигнал	108
Калибровка	112
Вычисления по значениям физических постоянных	113
Классический метод калибровки	114
Применение стандартных образцов известного состава	114
Применение калибровочных пипеток постоянного объема	114
Применение для калибровки шприцевых пипеток и байпасных дозирующих петель	115
Применение для калибровки специальных емкостей	115
Применение для калибровки газовых пропорционирующих насосов	116
Применение для калибровки трубок с проницаемыми стенками	116
Калибровка с использованием устройств для медленного ввода проб	117
Регистрирующие устройства	118

Часть II

Определение отдельных газов

Глава 7. Водород	120
Отделение водорода	121
Обнаружение водорода	123
Разделение изотопов и изомеров водорода	129
Глава 8. Благородные газы	137
Гелий, неон, аргон, криптон и ксенон	137
Глава 9. Некоторые распространенные газы	143
Кислород, азот, метан, окись и двуокись углерода	143
Разделение смесей газов этой группы	143
Газ-носитель	149
Детектирование	150
Глава 10. Газообразные углеводороды	153
Разделение с использованием твердых адсорбентов	153
Разделение методом газожидкостной хроматографии	157
Детектирование газообразных углеводородов	161
Глава 11. Азотистые соединения	164
Окись азота, двуокись азота, закись азота, аммиак, циан и цианистый водород	164
Окись азота NO	165
Двуокись азота NO ₂	169
Закись азота N ₂ O	170
Аммиак NH ₃	172
Цианистый водород и циан	175
Глава 12. Сернистые соединения	179
Двуокись серы, сероводород и сероокись углерода	179
Разделение на твердых адсорбентах	179
Разделение с использованием неподвижных жидких фаз	182
Детектирование газообразных сернистых соединений	184
Глава 13. Галогенсодержащие соединения	188
Хроматографическое разделение	188
Детектирование галогенсодержащих соединений	191
Смешанные методы детектирования	192
Органические галогенсодержащие соединения	193
Глава 14. Различные другие соединения	199
Вода	199
Кремневодороды, борводороды и гидриды германия	203

Часть III

Глава 15. Примеры некоторых полных анализов	206
Каменноугольный, светильный, водяной, генераторный, доменный и рудничный газы	206

Метод I. Использование нескольких хроматографов . . .	208
Метод II. Использование одного хроматографа . . .	211
Выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания . . .	215
Газы канализационных систем	216
Глава 16. Определение газов в твердых материалах . . .	218
Карбонатные породы и минералы	221
Определение других газов в породах и минералах . . .	223
Анализ органических соединений	226
Глава 17. Определение газов в жидких материалах . . .	228
Выделение газообразных компонентов кипячением жидкого образца	228
Выделение с использованием вакуума	231
Методы извлечения газов	233
Непосредственное введение жидкой пробы в колонку . . .	235
Глава 18. Отбор газообразных проб	237
Метод отбора точечной пробы	241
Метод непрерывного отбора пробы	241
Метод отбора усредненной пробы	241
Отбор пробы с использованием адсорбентов	241
Список литературы	243
Список дополнительной литературы	252

Уважаемый читатель!

Ваше замечание о содержании книги, ее оформлении и качестве перевода просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

П. Джеффри, П. Киппинг

АНАЛИЗ ГАЗОВ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Редактор Г. М. Мануйлова

Художник В. М. Новоселова

Художественный редактор Н. Г. Блинов

Технические редакторы Ф. Х. Третьякова, З. И. Резник

Сдано в набор 28/X 1975 г. Подписано к печати 3/II 1976 г. Бумага тип. № 2
84×108¹/₃₂ = 4 бум. л. 13,44 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 13,11. Изд. № 3/8090.

Цена 1 р. 21 к. Зак. 2668.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.